ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

CINQUIÈME SÉRIE.

1876.

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. CHEVREUL, DUMAS, BOUSSINGAULT,
REGNAULT, WURTZ,

AVEC LA COLLABORATION DE

M. BERTIN.

CINQUIÈME SÉRIE. — TOME VII.



PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Place de l'École-de-Médecine, 17.

IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.

1876

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

ÉTUDES SUR LE PHYLLOXERA ET SUR LES SULFOCARBONATES;

Par M. DUMAS.

(Laboratoire des Hautes Études de l'École Centrale
des Arts et Manufactures.)

L'apparition du Phylloxera sur les vignes du midi de la France a causé la plus pénible surprise aux vignerons, et les ravages qu'il n'a pas tardé à produire ont amené la ruine d'un grand nombre d'entre eux. On a pu croire, pendant quelque temps, que la production des vins français était compromise et que nos vignobles allaient disparaître sous les coups de ce redoutable ennemi.

D'un côté, cependant, des saisons favorables ont permis que la production totale des vins se soit peu ressentie de la présence du Phylloxera, et, si les désastres individuels n'en ont pas été réparés, le malheur public qu'on pouvait craindre en a été du moins conjuré. D'autre part, le temps qui s'est écoulé n'a pas été perdu; des études sérieuses sur l'origine du Phylloxera, sur les mœurs de l'insecte, sur les circonstances qui défendent la vigne de ses attaques et sur les moyens de destruction qui permettent de la débarrasser de son ennemi, ont été effectuées avec zèle et persévérance par les personnes les plus autorisées.

L'Académie des Sciences a voulu qu'une Commission

prise dans son sein fût spécialement chargée de poursuivre ces difficiles études; celle-ci s'est entourée de délégués qui ont porté leurs investigations sur les diverses parties de la France que le nouveau mal atteignait. L'intérêt avec lequel j'ai suivi les travaux de la Commission et ceux de ses délégués m'a conduit à tenter personnellement quelques recherches et à les faire compléter par des collaborateurs, soit sous mes yeux, soit dans les localités ravagées. Ce sont ces études dont je rends compte dans cet Exposé; parmi les personnes qui s'intéressent au sort de nos vignobles, il s'en trouvera, je l'espère, à qui leurs résultats pourront fournir quelques-uns des éléments propres à les diriger dans les applications pratiques qu'elles voudraient tenter.

Jusqu'à présent, la marche suivie par les représentants de l'Académie ne les a pas trompés; pourquoi des praticiens, s'inspirant des mêmes vues logiques et s'appuyant sur les résultats obtenus par eux, n'en tireraient-ils pas des conclusions d'une application conforme aux besoins et aux habitudes des vignerons? En instituant des expériences par la méthode scientifique, on a essayé de leur ouvrir la voie; c'est à eux qu'il appartient de la parcourir.

§ I. — *Observations générales.*

Le *Phylloxera vastatrix* est un insecte d'origine américaine, comme toutes les espèces connues du genre Phylloxera. Sous sa forme aptère et souterraine, il s'attaque aux racines de la vigne dont il détermine ainsi le dépérissement, et aux radicelles nourricières dont il amène la destruction qui a pour conséquence la mort inévitable du cep. Le Phylloxera aptère ne peut voyager loin; il demeure confiné au cep sur lequel il est né, ou aux ceps dont il est immédiatement entouré. Sous sa forme ailée, le Phylloxera se transporte ou est amené par les courants

d'air à des distances plus grandes ; il va fonder ainsi de nouvelles colonies sur les points où se rencontrent des circonstances favorables à son existence et que son instinct lui fait rechercher et découvrir.

Le Phylloxera aptère constitue donc un mal local, personnel pour ainsi dire ; un traitement restreint permettrait d'en avoir raison.

Le Phylloxera ailé constitue, au contraire, un mal général, public ; un traitement préventif, étendu, est le seul qui soit applicable à la destruction de ces nuées d'insectes invisibles qui sortent de terre pour se répandre autour du foyer d'origine, dans un rayon plus ou moins lointain.

Le Phylloxera sous la forme aptère existe sans interruption dans les pays infestés. De novembre à mars il est engourdi et ne pond pas ; d'avril à octobre, il produit des œufs nombreux ; il fournit des individus ailés pendant les trois mois de juillet, août et septembre.

Il semble donc que le problème à résoudre consisterait : d'un côté, à trouver un moyen de destruction applicable au Phylloxera aptère, dans les localités et sur les racines où sa présence aurait été reconnue, moyen pour l'application duquel on pourrait particulièrement disposer des mois d'hiver et de printemps pendant le repos de la vigne ; de l'autre, à découvrir un procédé capable de préserver les vignobles encore intacts et les ceps sains de l'invasion aérienne et de la prise de possession des Phylloxeras ailés.

Jusqu'ici on ne s'était guère occupé de la seconde de ces questions, sur laquelle les importantes observations de M. Balbiani et de M. Boiteau viennent de jeter une vive lumière. Le Phylloxera ailé avait paru susceptible de voyages tellement étendus et les époques de ses migrations étaient si mal définies, qu'on avait considéré, pour ainsi dire, comme vaine toute recherche tendant à la préservation des vignobles non attaqués. « Je suis trop loin du foyer de l'invasion, disait-on d'abord, et je n'ai que faire de con-

sacrer ma peine et mon argent à me défendre d'un mal imaginaire; quel moyen choisir d'ailleurs? on en préconise tant! » Bientôt, on s'écriait : « Il est trop tard, le Phylloxera est dans nos vignes. » Le scepticisme et le découragement ont contribué à la propagation du fléau, bien plus encore que la nature des choses. Il est utile, sous ce rapport, de préciser quelques-unes des circonstances qui se rattachent à ce côté de la question.

Lorsque le Phylloxera a été reconnu dans un vignoble, quelle est l'étendue du champ menacé par l'existence de ce point d'attaque? Toutes les informations semblent indiquer que le Phylloxera ailé ne s'enlève pas très-loin de son point de départ et qu'il s'abat et s'établit dans le voisinage de celui-ci. Il est vrai que les vents peuvent étendre à une distance plus grande la portée naturelle du vol du Phylloxera; mais, en supposant même l'intervention de cet auxiliaire, il paraît bien probable que les voyages de l'insecte ailé ne dépassent guère, en général, 10 à 12 kilomètres.

Une expérience, car on peut qualifier de ce titre les faits relatifs à la propagation du Phylloxera dans la Gironde, une expérience, qu'on n'aurait pas imaginée autrement, est venue donner la mesure de la portée annuelle des voyages du Phylloxera. Le point de départ de l'insecte étant à Florac, on a laissé l'expérience poursuivre son cours pendant huit années, depuis 1867 jusqu'à 1875. La prédominance des vents d'été a déterminé le sens du courant annuel des générations successives des Phylloxeras ailés. On a pu constater, comme le démontre l'excellente carte dressée par M. le Dr Azam, l'envahissement graduel des parties comprises entre Florac et Marmande, terme actuel du voyage des essaims.

Le Phylloxera a donc employé huit ans à se transporter à 80 kilomètres; il a franchi environ 10 kilomètres en moyenne par an.

Comme on pouvait s'y attendre, la propagation ne s'est pas faite en ligne droite sur une bande étroite; mais elle s'est étalée en éventail, appuyant sur sa gauche et arrêtée sur sa droite par le fleuve qui lui a longtemps fermé le chemin. Le Phylloxera n'a pas couvert ces pays envahis d'une infection uniforme; au contraire, il s'est manifesté partout en taches isolées, s'élargissant peu à peu. Les points d'attaque créés par la chute de quelques Phylloxeras ailés, s'élançant d'un point de la surface du sol pour aller tomber sur un autre, sont devenus des centres de propagation du mal. Il en est sorti des générations sexuées capables de produire les œufs d'hiver fécondés et de fournir, par la multiplication des Phylloxeras aptères, femelles et fécondes, qui en proviennent, autant de longues suites de générations.

Il résulte de ces considérations que les vignerons ont le temps de se défendre; que l'invasion du Phylloxera peut être prévue et prévenue. Il suffit d'observer attentivement les vignes; de traiter immédiatement tout cep reconnu comme atteint; de redoubler de vigilance à quelques kilomètres autour de ce point d'attaque, spécialement dans la direction où l'insecte ailé pourrait être porté par les vents régnant habituellement dans la contrée aux mois de juillet, août et septembre.

Le soin principal du vigneron doit donc avoir pour objet de se mettre en mesure de constater la présence du Phylloxera sur ses vignes; on ne peut jusqu'ici lui indiquer à cet effet que deux procédés.

Le plus simple consiste à observer les nodosités auxquelles les blessures du Phylloxera donnent naissance sur les radicelles; elles sont tellement caractéristiques et si faciles à voir à l'œil nu, qu'on ne saurait trop familiariser les ouvriers avec leurs aspects. On ne peut donner un coup de bêche près du cep sans constater l'existence de ces nodosités, et, lorsqu'on a un motif quelconque de redouter la présence du Phylloxera, il est utile de pro-

céder, de temps en temps, à l'examen des racines de quelques pieds de vigne, pris au hasard, ou plus particulièrement de ceux dont l'aspect souffrant appelle l'attention.

Toutefois il est un moyen plus sûr encore que la présence des nodosités sur les radicelles : il consiste à examiner à la loupe les racines elles-mêmes, et, lorsqu'elles sont phylloxérées, on ne tarde point à y découvrir des Phylloxeras fixés ou mobiles et des œufs plus ou moins récents.

Aujourd'hui, tout vigneron soigneux de ses intérêts doit se mettre en état de reconnaître avec certitude l'existence des nodosités sur les radicelles et celle de l'insecte lui-même sur les racines, à ses divers états d'œuf, de larve ou de mère pondeuse.

Sans entrer ici dans des détails d'histoire naturelle que des personnes plus compétentes ont observés et fait connaître, il suffit, pour l'objet qui nous occupe, de rappeler que le Phylloxera se présente sous quatre aspects bien définis :

1° En hiver, de novembre à la fin de mars, l'insecte engourdi ne change pas de place et demeure fixé sur les racines de la vigne ; mais il n'est pas à l'état d'hibernation complet, et continue, on peut le croire, à soutirer les liquides des tissus de la racine qui le porte, son suçoir y demeurant implanté. Il est donc dans un repos relatif et sa présence est encore, à cette époque, une cause de fatigue sinon d'épuisement pour la vigne.

2° Au printemps et au commencement de l'été, les Phylloxeras femelles arrivés à l'état de mères pondeuses, tout en continuant à se nourrir aux dépens des racines, déposent chaque jour de trois à dix œufs, desquels sortiront de nouvelles générations de femelles toujours fécondes. Ces mères pondeuses, lourdes et lentes dans leurs mouvements, n'abandonnent pas le cep sur lequel elles se sont développées.

3° Les œufs après quelques jours fournissent de jeunes

Phylloxeras aptères destinés à devenir à leur tour des mères pondeuses, mais qui se font remarquer dans leur premier état par leur agilité. Lorsque le cep sur lequel ils sont éclos leur paraît épuisé, ils l'abandonnent et vont chercher dans le voisinage une nourriture plus convenable. Ils peuvent même, guidés par leur instinct, sortir de terre par quelque fissure pour aller s'enfoncer par quelque autre fissure à la recherche de racines fraîches. Ils contribuent ainsi à faire périr les ceps de proche en proche, le mal, sous cette influence et celle des Phylloxeras ailés, s'étendant à la ronde, comme une tache d'huile qui s'étale.

4° Vers le milieu et la fin de l'été, pendant les mois de juillet, août et septembre, certains Phylloxeras, présentant des ailerons et possédant des yeux parfaits, sortent de terre, passent à l'état ailé et prennent leur vol pour aller s'abattre plus ou moins loin. Sans doute, il en périt beaucoup dans ces migrations, mais ceux qui trouvent les conditions favorables à l'établissement d'une nouvelle colonie y déposent des œufs et en particulier ceux qui fourniront les étranges individus sexués dépourvus d'organes digestifs, que la nature destine à s'accoupler et à produire les œufs d'hiver. Ceux-ci, comme l'a démontré M. Balbiani, emploient l'hiver tout entier à produire leur lente évolution. La femelle qui en provient constitue le point de départ d'une famille innombrable et le centre d'une tache qui s'élargira peu à peu à son tour.

Lorsque l'agriculteur est en présence d'un insecte qui attaque ses récoltes, son premier soin, car il s'agit surtout d'une question d'histoire naturelle, doit être de chercher à en connaître les mœurs, afin de découvrir le moment et le lieu d'élection qu'il convient de saisir pour le combattre. L'échenillage, le chaulage, l'ébouillantage des ceps pour détruire la pyrale sont des applications vulgaires de ce principe.

Il s'agit donc, à l'égard du Phylloxera, de découvrir

aussi son lieu d'élection et de choisir avec discernement le moment de l'attaquer pour le combattre avec efficacité. Or nous connaissons le Phylloxera : 1° à l'état aptère, fixé sur les racines et sous terre ; 2° à l'état de larve aptère, agile et quelquefois en voyage à la surface du sol ; 3° à l'état ailé, emporté au travers de l'air ; 4° déposant ses œufs et en particulier ses œufs d'hiver sous les feuilles, sur les sarments, les ceps et peut-être ailleurs.

Comme lieu d'élection, il y a donc, d'une part, les racines pour le Phylloxera aptère ; de l'autre, pour le Phylloxera ailé, les ceps, seul point dangereux parmi ceux où il dépose son œuf d'hiver.

Pour agir sur les racines on a toute l'année. Pour les pontes des Phylloxeras ailés, la fin de l'automne et l'hiver, jusqu'au premier printemps probablement.

Il résulte de ces circonstances que, si l'on pouvait détruire en hiver ou au printemps les Phylloxeras existant sur les racines, on préviendrait le mal local, et l'on se mettrait à l'abri d'une multiplication qui est assez active pour faire sortir d'une seule femelle pondeuse des millions ou même des milliards d'insectes dans une seule saison.

Il en résulte encore que si, pendant les premiers mois d'été, on parvenait à détruire les Phylloxeras souterrains partout où l'existence en a été reconnue, on préviendrait l'expansion du mal en s'opposant à l'apparition des Phylloxeras ailés et à leur transport au loin.

Il en résulte, enfin, que les points sur lesquels le Phylloxera ailé dépose ses œufs et ceux qui reçoivent les œufs d'hiver étant bien définis, on y trouve le moyen de les attaquer avec certitude, de les détruire et par suite de prévenir la formation de colonies nouvelles.

Les dates indiquées plus haut sont approximatives ; elles sont subordonnées à des questions de température. Le Phylloxera s'engourdit vers 10 degrés et demeure en-

gourdi, tant que la température reste au-dessous de ce terme; il se réveille lorsqu'elle s'élève au-dessus de 10 degrés. La durée de sa vie active et par conséquent sa puissance de multiplication deviennent donc plus étendues à mesure qu'on avance vers le midi et se restreignent au contraire en marchant vers le nord.

D'un autre côté, la résistance que la vigne oppose à l'insecte varie avec la puissance de végétation qu'elle possède. Dans les terrains peu profonds et dans les sols maigres, le cep attaqué mûrit encore sa récolte la première année. Dès la seconde, les sarments qu'il développe sont plus courts, la feuillaison moins verte; le fruit n'arrive guère à maturité; toutes les radicelles étant tombées en pourriture, le cep ne peut plus rien emprunter au sol. Dès la troisième année, après avoir fourni par les sucs contenus dans son bois les matériaux nécessaires au gonflement de quelques bourgeons et à la pousse de quelques chétifs sarments, le cep meurt épuisé.

Ce qui se passe en trois ans dans des terrains peu profonds et pauvres en exigera cinq ou six dans des terres plantureuses. Privée de ses premières radicelles, la vigne ira plus loin ou plus bas en développer de nouvelles. La lutte continuera pendant cinq ou six années, mais le moment arrivera où, les ayant toutes perdues, elle végétera sur son bois et mourra. Dans de telles conditions, le vigneron ne saurait être trop attentif. L'aspect des ceps pourra le tromper pendant plusieurs années, une vigueur exceptionnelle leur permettant, malgré la présence de l'insecte, de développer sarments, feuilles et fruits comme à l'ordinaire. Lorsque le Phylloxera existe dans la contrée et qu'on est propriétaire de vignes très-robustes, il est indispensable de procéder deux ou trois fois par an à la visite attentive des racines, seul moyen de saisir l'instant de l'apparition du Phylloxera dans le domaine et d'en conjurer l'invasion générale.

L'histoire du Phylloxera présente des points contestés, sur lesquels, pendant longtemps encore, il sera probablement impossible de porter une lumière complète.

Lorsque sa présence fut reconnue pour la première fois sur les vignes du Midi, les partisans de la génération spontanée ou de l'hétéromorphisme ne jugèrent pas nécessaire d'en rechercher l'origine. Parmi les vignerons, combien n'en compte-t-on pas encore qui, dans leur ignorance, trouvent tout naturel de considérer le Phylloxera comme une transformation de l'oïdium; combien qui attribuent son apparition à l'abus des engrais et, en particulier, à l'emploi intempestif du guano? Sans insister sur ces points, il est permis d'affirmer que les doutes systématiques émis par des personnes dont l'éducation ou la situation sociale appelait la confiance, au sujet de l'origine américaine du Phylloxera et de sa fréquente dispersion par importation d'un département à l'autre, ont contribué pour beaucoup à favoriser l'inertie des propriétaires de vigne et à mettre obstacle aux mesures de défense qu'il eût suffi d'employer dès les débuts de l'invasion pour en éviter la triste expansion.

J'exprime ici comme conviction personnelle, fondée sur une étude attentive de tous les documents dont j'ai eu connaissance, que la dissémination du Phylloxera s'est effectuée par deux procédés : de proche en proche, par extension naturelle, autour du premier centre d'invasion reconnu à Pujaut, aux environs de Roquemaure; par points distincts et spéciaux dans nombre de localités, soit par le transport direct de ceps phylloxérés venant de l'étranger, soit par un emprunt intempestif de ceps phylloxérés à des vignobles français déjà infestés.

L'insuffisance de notre législation, l'ignorance des populations ont rendu formidable un mal qui, pris à l'origine, pouvait être conjuré au prix de quelques milliers de francs

et dont les progrès ont causé des ruines qui se compteront par centaines de millions.

Lorsqu'une contrée est envahie, on se persuade aisément qu'il faut en chercher la cause dans les pérégrinations de l'insecte ailé, et l'esprit satisfait ne va point au delà. Ceux qui doutent qu'il en soit ainsi et qui constatent qu'en remontant à l'origine de la tache sur la plupart des points envahis, on se trouve en présence de quelques pieds de vignes américaines ou de quelques ceps provenant des parties du Midi anciennement atteintes, sont forcés de garder le silence et de ne pas pousser trop loin leurs investigations.

En effet, en l'absence de toute législation de police rurale, capable de convertir en mesures efficaces les données qu'une telle investigation pourrait fournir, elle aurait seulement pour résultat de signaler à la malveillance publique les auteurs présumés de l'introduction du fléau. On a donc évité jusqu'ici de pousser trop loin de telles recherches demeurant sans objet pratique, et l'on s'est tenu, sous ce rapport, dans une réserve que la prudence commandait, en présence de l'état d'irritation des populations et de leur susceptibilité ombrageuse.

§ II. — *Principes du traitement.*

D'après ce qui précède, le Phylloxera peut être combattu par des procédés préventifs ou par des moyens répressifs.

Comme procédés préventifs, on se borne à citer, sans l'apprécier, l'intervention des vignes américaines résistant au Phylloxera, dont on essaye l'emploi sur une grande échelle.

On doit signaler l'emploi des substances goudronneuses répandues sur le sol, pour se préserver des Phylloxeras errants, et spécialement la prescription d'entourer le

pied du cep, en automne, de substances goudronneuses ou insecticides dans le but de détruire l'œuf d'hiver et de fermer la route présumée de l'attaque.

On peut citer encore l'ensablement des ceps, les terrains sablonneux ayant généralement résisté à l'invasion et les expériences de M. Espitallier ayant prouvé l'efficacité de ce procédé.

Parmi les procédés répressifs, l'inondation des vignobles, suffisamment prolongée, constitue le plus efficace et le plus instructif. Il montre, en effet, qu'on peut détruire tous les Phylloxeras sans nuire au cep, et qu'il suffit de maintenir la vigne sous l'eau pendant quarante ou cinquante jours environ pour atteindre le premier résultat. La pratique de M. L. Faucon prouve d'ailleurs qu'il ne suffit pas de détruire le Phylloxera par la submersion, mais qu'il faut encore soutenir la vigne par des engrais convenables.

Tuer l'insecte et nourrir la vigne, telle est la formule qui résume les résultats constatés par M. L. Faucon.

Si l'eau peut être considérée, à l'égard du Phylloxera, comme le plus commun des insecticides, elle ne constitue pas un agent d'un emploi universel. Pour maintenir un vignoble submergé pendant deux mois, il faut avoir à sa disposition des masses d'eau considérables et opérer sur des terrains susceptibles de la conserver, conditions que les vignobles réalisent rarement.

Les moyens répressifs ou préventifs qu'on met en usage ne dispensent donc jamais de l'emploi des engrais. La vigne les réclame même d'autant plus vivement qu'elle a plus souffert des attaques du Phylloxera. Il convient donc de faire toujours intervenir les engrais, et surtout les sels de potasse, comme auxiliaires; mais, en général, il semble que l'emploi des engrais ne doit pas précéder celui des insecticides. Leur application simultanée paraît préférable; dans le cas contraire, mieux vaut commencer par le toxique

qui s'adresse à l'insecte, avant de mettre dans le sol l'aliment qui s'adresse à la vigne.

En effet, les engrais, en favorisant la production des radicelles, prolongent la vie du cep; mais, par cela même, ils favorisent aussi la multiplication du Phylloxera. Des vignes bien fumées, qui ne seraient l'objet d'aucun autre traitement, finiraient par périr comme celles qui n'auraient reçu aucun engrais; mais elles auraient contribué bien plus que celles-ci à l'infection générale du domaine et à celle de la contrée.

En séparant les deux façons, celle qui apporte l'insecticide et celle qui fournit l'engrais, on écarte d'ailleurs tout incident provenant des actions chimiques pouvant résulter de l'action réciproque des éléments de l'engrais et de ceux du toxique. On n'a plus à se préoccuper du choix de l'engrais, et celui qu'on emploie habituellement peut être mis en usage.

De même, on n'a plus qu'à choisir parmi les insecticides le plus efficace.

§ III. — *Insecticides agissant en vapeur; leur action a besoin d'être modérée; moyens d'en apprécier l'intensité.*

Dès les premiers temps de l'apparition du Phylloxera, l'attention fut portée du côté des insecticides et, parmi ceux-ci, le sulfure de carbone était particulièrement indiqué : M. Doyère s'en était servi avec succès, pour détruire les charançons dans les silos; les naturalistes en font usage pour tuer les insectes qui menacent leurs collections; les pelletiers s'en servent pour conserver les fourrures. Toutefois, son prix élevé, sa grande volatilité, son inflammation à basse température, dès le rouge sombre; la dangereuse facilité avec laquelle, mêlé à l'air, il détermine la

formation de mélanges détonants ; son caractère éminemment vénéneux, tout démontrait que sa garde, que son transport dans les vignes et son maniement par les ouvriers entraîneraient toutes sortes d'inconvénients ou de dangers. Cependant, des essais furent entrepris dans l'Hérault, par M. Monestier, et dans la Gironde, par M. le baron Thenard.

Le Phylloxera fut détruit par les vapeurs du sulfure de carbone versé dans des trous faits au pal, autour du cep ; mais celui-ci périt lui-même dans les premières applications de ce poison énergique.

La densité de la vapeur du sulfure de carbone étant plus que le triple de celle de l'air, celle-ci s'écoule le long des fissures du sol et peut atteindre les racines les plus profondes. Son point d'ébullition étant placé à 48 degrés, sa tension est considérable ; il s'évapore très-rapidement à la température ordinaire et surtout dans un sol échauffé par le soleil du Midi en été. En faisant couler du sulfure de carbone dans des trous pratiqués autour d'un cep de vigne, on obtient donc une production instantanée de vapeurs toxiques trop abondantes, pouvant nuire à la fois à l'insecte sous le sol et à la vigne par ses feuilles, et dont l'effet, trop peu durable d'ailleurs, ne préviendrait pas un retour offensif de la part des Phylloxeras du voisinage.

Il y avait donc profit à diminuer la volatilité du sulfure de carbone et à rendre ainsi son action, à la fois, plus lente et plus durable ; il n'était pas difficile d'y parvenir.

Le sulfure de carbone s'unit aux huiles, aux graisses, aux résines, aux goudrons, aux savons. Allié à ces substances, et spécialement aux savons huileux ou résineux à base de potasse, il peut perdre une partie si importante de sa tension que le danger de son maniement diminue et qu'au lieu de se dissiper en vapeurs, en quelques minutes, il exige des journées entières pour disparaître. Il serait donc possible, à l'aide de quelques tâtonnements, de saisir la li-

mite où, restant mortel pour le Phylloxera, il ne serait plus nuisible à la vigne.

Mais il faut, avant tout, respecter la vigne. Tuer l'insecte n'est pas difficile et les moyens toxiques abondent; mais comme, avant d'en admettre l'emploi, il faut être certain que la vigne n'en souffrira pas, cette condition en limite singulièrement le nombre.

Les personnes qui veulent attaquer le Phylloxera au moyen de vapeurs toxiques doivent donc faire d'abord tous les essais nécessaires pour s'assurer que ces vapeurs ne nuisent pas aux plantes et spécialement à la vigne. Quand on a percé trois trous autour d'un cep de vigne, et que dans chacun d'eux on a fait couler 50 grammes de sulfure de carbone, on a fourni 150 grammes de sulfure de carbone par cep et développé presque instantanément environ 50 litres de sulfure de carbone en vapeur. Comme les racines de la vigne se répandent dans un espace de 1 mètre cube, au plus, et que le vide de ce sol représente environ 330 litres, l'atmosphère entourant les racines, dès que le sulfure de carbone est entré en vapeur, a pu se composer, en ce cas, de 6 volumes d'air pour 1 volume de sulfure de carbone, c'est-à-dire, environ, de 300 litres de l'un et de 50 de l'autre.

Qu'un tel mélange soit propre à tuer les Phylloxeras, cela ne saurait surprendre; mais que la vigne en ait été réellement offensée elle-même, on pouvait s'y attendre; en tout cas, on va voir combien la dose était exagérée.

Me proposant d'étudier cette question et n'ayant pas le *Phylloxera vastatrix* à Paris, j'ai employé d'autres insectes et, en les variant, les résultats ont été assez conformes pour qu'il fût permis de les considérer comme applicables à l'ennemi de la vigne.

1° Dans un mélange contenant 9 d'air et 1 de vapeur de sulfure de carbone, les mouches communes sont tuées en trente secondes.

2° Avec 24 d'air et 1 de sulfure, une minute suffit.

3° Avec 33 d'air et 1 de sulfure, elles succombent au bout de deux minutes et demie.

4° Avec 75 d'air et 1 de sulfure, elles essayent de voler, retombent sur le dos et périssent après sept ou huit minutes.

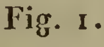
5° Avec 114 d'air et 1 de sulfure, elles sont très-affaiblies dès les premières minutes, et mortes au bout d'une demi-heure.

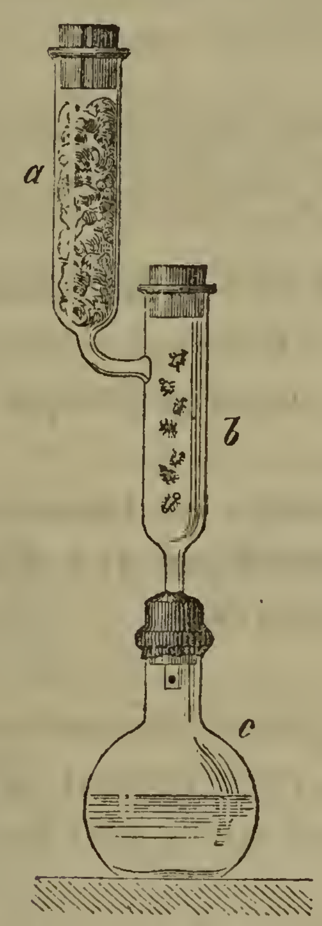
6° Avec 254 d'air et 1 de sulfure de carbone, les mouches essayent de voler, mais battent des ailes, s'assoupissent et tombent mortes au bout de cinq quarts d'heure.

On est donc loin de ce mélange de 1 de vapeur de sulfure de carbone et de 6 d'air essayé d'abord. Après l'avoir délayé de 40 fois son volume d'air ordinaire, il reste encore beaucoup trop meurtrier. Il n'est pas nécessaire, en effet, de tuer le Phylloxera en une heure, pourvu qu'on le tue. On pourrait même délayer bien davantage l'atmosphère empoisonnée; elle conserverait encore assez d'activité pour faire périr le Phylloxera en vingt-quatre heures, par exemple, et avec de telles précautions la vigne lui résisterait.

Necator. — Il était donc nécessaire d'avoir un moyen prompt et sûr de soumettre à des essais réguliers les substances toxiques volatiles proposées pour faire périr le Phylloxera. C'est ainsi que j'ai été conduit à disposer un instrument propre à représenter deux fissures du sol, verticales et communiquant entre elles par une fissure horizontale. Il se compose de deux larges tubes parallèles reliés par un tube plus étroit. Le plus élevé contient quelques bourres de coton destinées à recevoir une substance toxique à vapeurs plus denses que l'air, l'autre reçoit les insectes sur lesquels on veut en éprouver l'effet. Si les vapeurs étaient plus légères que l'air, il suffirait de renverser ces disposi-

tions et de placer la substance toxique dans le tube inférieur et les insectes dans le tube supérieur. Pour étudier une vapeur lourde, on ferme l'ouverture supérieure du tube *b*, on verse dans le tube *a* quelques gouttes du liquide, objet de l'expérience, et l'on observe les effets de la vapeur qui, en raison de sa densité, s'écoule et descend dans l'espace


Fig. 1.



occupé par les insectes en *b*. La fiole *e* contient de l'eau et sert de support à l'appareil.

Si l'on verse une seule goutte de sulfure de carbone dans le tube supérieur *a* (*fig.* 1) les mouches que le tube inférieur *b* contient manifestent bientôt leur malaise, mais ne sont mortes qu'au bout d'un quart d'heure ou vingt minutes. Ce temps est nécessaire pour que le mélange d'air et de vapeur qui s'écoule dans l'instrument se soit réglé ; mais, dès lors, si on laisse tomber une mouche dans le tube inférieur, elle est foudroyée.

Voici, comme exemple, une série d'expériences de ce genre propre à montrer combien sont différents les effets de divers poisons :

Une goutte de sulfure de carbone est versée sur le coton contenu en *a*.

Une mouche est introduite à $4^h 13^m$; — à $4^h 20^m$, elle est retournée sur le dos, agitée de mouvements convulsifs des pattes; — à $4^h 40^m$, elle est morte.

Après cette expérience, une seconde mouche, rapidement introduite en *b*, meurt presque à l'instant.

A $4^h 47^m$, on introduit en *b* trois mouches et en *a* 10 gouttes des alcalis du goudron de houille; à 7 heures, l'une des mouches paraît morte, la seconde ne bouge presque plus, la troisième paraît très-atteinte.

A 5 heures, une mouche est introduite en *b* et l'on verse 10 gouttes d'huile de pétrole en *a*; à 7 heures, la mouche est encore vivante, mais engourdie.

Dans six fioles de capacité croissante on introduit 1 goutte de sulfure de carbone, représentant environ 5^{cc} de vapeur, puis une mouche. Voici quels sont les résultats :

N° 1. Capacité, 55^{cc}. Mélange à $\frac{1}{10}$. La mouche est morte en moins d'une demi-minute.

N° 2. Capacité, 142^{cc}. Mélange à $\frac{1}{30}$. Morte à peu près en une minute.

N° 3. Capacité, 200^{cc}. Mélange à $\frac{1}{40}$. Morte environ en deux minutes et demie.

N° 4. Capacité, 440^{cc}. Mélange à $\frac{1}{90}$. La mouche essaye de voler, se heurte aux parois et tombe sur le dos; pendant trois minutes le mouvement de ses ailes est rapide, puis devient saccadé, et enfin s'arrête.

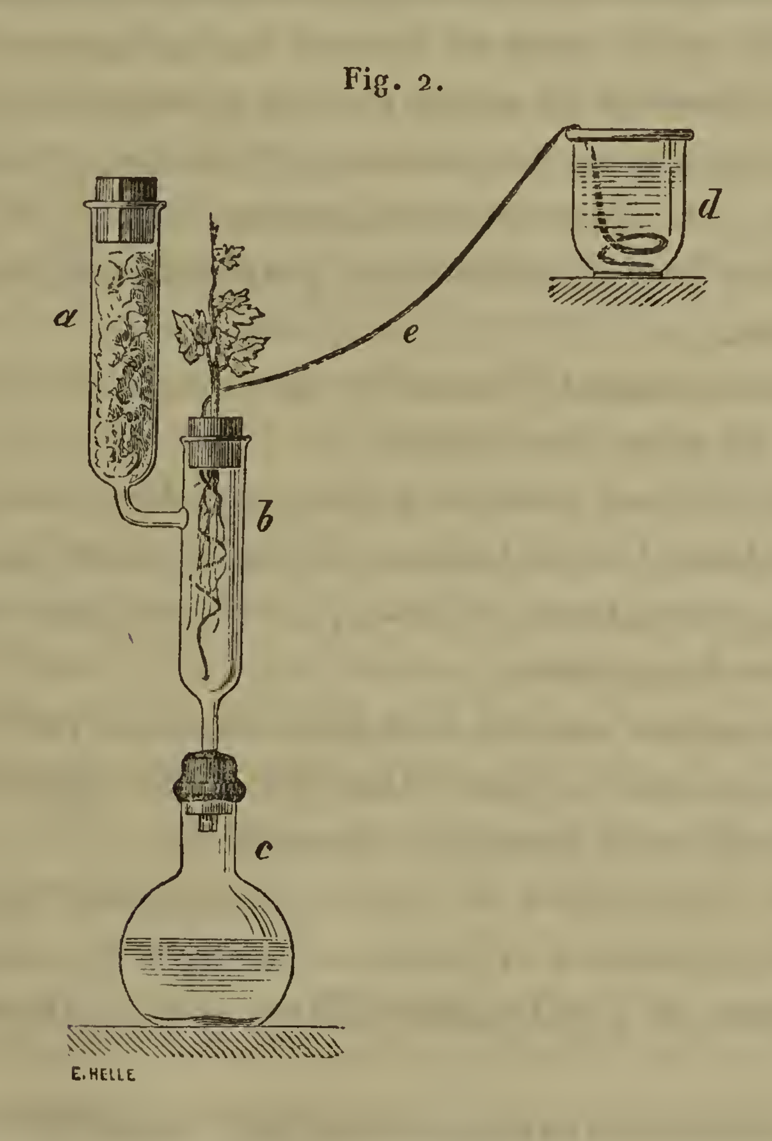
N° 5. Capacité, 686^{cc}. Mélange à $\frac{1}{140}$. La mouche semble mal

à l'aise au bout de huit minutes; après vingt-huit minutes elle fait quelques mouvements convulsifs, et meurt.

N° 6. Capacité, 1525^{cc}. Mélange à $\frac{1}{390}$. Une grosse mouche très-vivante introduite dans le flacon se couche sur le dos, sa trompe s'allonge et excrète un liquide; elle se relève, vole encore et meurt au bout d'une heure.

Le nécator rend compte de la marche plus ou moins rapide des vapeurs et de leur effet plus ou moins toxique. Il place le sulfure de carbone au premier rang, soit pour l'action énergique qu'il exerce sur les insectes, soit pour la facilité de la diffusion. Il met les alcalis du goudron de houille au second rang et le pétrole au troisième.

Fig. 2.



Le nécator peut également donner le moyen d'étudier sur les plantes l'action des substances volatiles.

Que l'on dispose en effet (*fig.* 2) une plante dont les racines, plongeant dans le tube inférieur *b*, y soient lubrifiées par un filet d'eau transmis par quelques brins de fil *e* faisant siphon. Tandis que les feuilles restent exposées à l'air libre, les vapeurs circuleront autour des racines pendant le temps nécessaire pour s'assurer si la plante résiste, si elle souffre, si elle meurt.

Lorsqu'une plante est incapable de résister à l'action des vapeurs, soit à cause de leur nature propre, soit en raison de leur proportion, l'emploi de la substance qui les fournit doit être rejeté ou modifié.

Sulfocarbonates. — En poursuivant ces recherches, il m'a semblé qu'on pouvait trouver une substance chimique propre à favoriser la végétation de la vigne et capable de fournir, peu à peu, le poison au Phylloxera. Le sulfocarbonate de potassium est dans ce cas.

Ce sel est formé de sulfure de potassium, uni au sulfure de carbone.

Il attire vivement l'humidité de l'air; il est même déliquescent au plus haut degré.

Mis en contact avec un acide, en présence de l'eau, il donne d'abord l'acide huileux de Zeise, mais par la destruction spontanée de celui-ci, de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone.

L'alun exerce sur lui la même réaction, et il suffit de broyer ce sel avec un peu d'alun pour voir apparaître l'hydrogène sulfuré et le sulfure de carbone.

L'acide carbonique lui-même décompose le sulfocarbonate de potassium et donne naissance à un bicarbonate, en dégageant de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone.

Le sulfocarbonate de potassium présente donc un ensemble de propriétés remarquables, au point de vue qui nous occupe. Il est déliquescent et, par conséquent, il

pourra se maintenir dans le sol et se glisser partout sous forme liquide. S'il rencontre de l'acide carbonique, il produira bientôt une atmosphère renfermant de l'hydrogène sulfuré et du sulfure de carbone. La respiration même du Phylloxera, source d'acide carbonique, déterminera, au besoin, l'apparition, dans le liquide qui viendra le mouiller, de deux poisons capables de le faire périr, l'insecte devenant ainsi l'agent de sa propre destruction.

Ce sel offre le sulfure de carbone sous forme solide ou liquide, non inflammable, point volatil, par conséquent transportable et maniable, et ne reprenant ses qualités propres qu'au moment où il est nécessaire de les mettre à profit.

Enfin le sulfocarbonate de potassium, par la potasse qu'il fournit en se décomposant, porte à la vigne un élément qui lui est indispensable.

On ne négligera pas ce point de vue, qui semble secondaire au premier abord, si l'on tient compte de l'effet puissant que la potasse exerce sur la végétation de la vigne et de la composition du sulfocarbonate de potassium qui représente les $\frac{9}{10}$ de son poids de sulfate de potasse.

Ces considérations générales suffisaient pour me déterminer à étudier l'action du sulfocarbonate de potassium sur les animaux et sur les plantes, à faire tenter les essais qu'on a effectués sur l'emploi de ce sel contre le Phylloxera, au laboratoire expérimental de Cognac, et à les contrôler, enfin, par des expériences précises dont il sera question plus loin.

§ IV. — *Action des sulfocarbonates sur les animaux.*

Une dissolution de sulfocarbonate de potassium au $\frac{1}{1000}$ dont on arrose la terre fait périr tous les vers de terre qui s'y trouvent.

On a introduit un ver blanc, une larve de hanneton, dont on connaît la résistance extraordinaire à tous les agents toxiques, dans un verre à pied; on l'a recouvert de terre et l'on a versé sur le tout assez de solution de sulfocarbonate pour imprégner complétement la terre de liquide.

Avec des solutions à 5 et même 2,5 pour 100 de sulfocarbonate supposé solide, les vers blancs sont morts.

Avec des solutions plus faibles, au $\frac{1}{500}$ ou au $\frac{1}{1000}$, il est indispensable, pour obtenir ce résultat, que l'action du sulfocarbonate soit prolongée. Il ne suffit pas, par exemple, d'immerger un ver blanc dans la solution et de l'y laisser pendant dix ou quinze minutes, deux heures même. Il s'agite d'abord convulsivement, reste ensuite frappé de stupeur et semble mort. Cependant, abandonné à l'air, il revient à la vie, au bout de quelques heures ou même d'un jour ou deux. La résistance de ces animaux est surprenante, et, avant de les déclarer morts, il faut attendre qu'ils soient entrés en décomposition.

Une solution aqueuse, saturée à froid, de sulfure de carbone les tue en peu d'instants; mais elle contient au moins 1,8 pour 1000 de sulfure de carbone et correspond à une dissolution de sulfocarbonate qui contiendrait de 9 à 10 grammes par litre de ce sel, c'est-à-dire un centième environ.

Placées dans de l'eau contenant $\frac{1}{10000}$ de sulfocarbonate de potassium liquide du commerce, une carpe et une anguille semblent engourdies au bout de dix minutes. Cependant, même après une immersion de deux heures, elles reprennent bientôt leur apparence ordinaire si on les replace dans l'eau pure; seulement elles restent pendant quelques heures encore insensibles ou indifférentes au choc d'une baguette.

Avec la dissolution au $\frac{1}{1000}$, dès les premières minutes, l'anguille et la carpe sont agitées de mouvements convulsifs, auxquels succède un engourdissement complet. Repla-

cées dans l'eau ordinaire, au bout de deux heures, elles reprennent leur allure accoutumée.

Dans la dissolution au $\frac{1}{400}$, il suffit de quelques minutes pour que la carpe semble morte. L'anguille est dans le même cas après une demi-heure. Cependant, retirées de la dissolution, dès qu'elles deviennent raides, et placées dans l'eau ordinaire, on les rend à la vie.

Un poisson rouge dans la dissolution au $\frac{1}{1000}$ semble mort en quelques minutes. Au bout d'une heure de séjour pourtant, il peut se ranimer si on le rend à l'eau pure.

La grenouille, la salamandre aquatique, la sangsue présentent les mêmes phénomènes.

Tous ces animaux sont amenés plus ou moins promptement à une roideur tétanique : on les dirait congelés; cet état disparaît peu à peu, lorsqu'on les replace dans un milieu d'eau aérée ordinaire.

On verra plus loin que le sulfocarbonate de potassium peut non-seulement tuer les animaux avec lesquels il est mis en contact direct, mais aussi ceux qui, placés dans le voisinage de ses dissolutions, n'ont de rapport qu'avec les vapeurs qui s'en exhalent.

Les essais précédents avaient seulement pour objet de reconnaître en masse la manière d'agir des sulfocarbonates dissous sur les animaux vivant dans l'eau. Mais l'action de ces sels est complexe : ils privent l'eau d'une partie de son oxygène, et ils mettent les animaux à la fois sous l'influence d'un sulfure alcalin, du sulfure de carbone libre et d'un milieu asphyxiant.

§ V. — *Action des sulfocarbonates sur les plantes.*

Les expériences à ce sujet ont porté sur la germination des graines, sur la végétation de plantes pourvues de leurs

racines saines et intactes, enfin sur la résistance de branches coupées.

On a étudié l'action du sulfocarbonate de potassium sur la germination des haricots, en arrosant des pots qui contenaient des graines de haricots avec des solutions de sulfocarbonate aux $\frac{1}{50}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{500}$, $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{10000}$. Les haricots semés dans les quatre derniers pots ont germé; ceux que le premier contenait, au contraire, n'ont rien donné.

La quantité de dissolution versée graduellement, et par 50 centimètres cubes à la fois, sur chaque pot, a été de 600 centimètres cubes, la capacité du pot étant de $1^{lit},500$. Les quantités de sulfocarbonate solide introduites avaient donc été respectivement de 12 grammes, 6 grammes, $1^{gr},2$, $0^{gr},6$ et $0^{gr},06$.

Un oignon de tulipe, plongé dans la solution au $\frac{1}{100}$, s'est fané et flétri; un autre, plongé dans la solution au $\frac{1}{1000}$, a souffert; mais ceux qu'on a placés dans des dissolutions plus faibles se sont bien conservés.

En même temps, et comme terme de comparaison, on opérait sur des pieds de vigne et sur des plantes annuelles en pleine terre.

Cinq pieds de vigne sains, choisis près de Paris, dans un vignoble en bon état, ont été traités par des solutions de sulfocarbonates aux $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{200}$, $\frac{1}{2000}$, $\frac{1}{20000}$, $\frac{1}{200000}$; ils n'en ont pas souffert.

Des pieds de géranium en pots n'ont pas souffert non plus, excepté ceux qu'on a traités avec la solution au $\frac{1}{100}$.

Il n'en a pas été de même des plantes coupées.

Les fleurs dont on a plongé les tiges dans la solution au $\frac{1}{100}$ se sont fanées; les fleurs rouges ont viré au violet ou au bleu; avec les dissolutions plus faibles, les fleurs coupées n'ont pas semblé souffrir sensiblement.

Des branches d'arbustes coupées et plongées dans ces dissolutions les absorbent promptement et les feuilles ne tardent pas à indiquer la présence des sels absorbés; leurs

nervures et les tissus qui les avoisinent prennent une teinte brune caractéristique. Pour s'assurer que c'est bien le sel en nature qui a été absorbé, il suffit d'écraser quelques-uns des vaïsseaux de la feuille sur un papier d'acétate de plomb : la couleur pourpre que prend celui-ci indique nettement la présence du sulfocarbonate.

L'expérience faite avec de jeunes ramilles de lilas montre que les dissolutions absorbées fanent immédiatement les feuilles lorsqu'elles sont au $\frac{1}{100}$. Si elles sont réduites au $\frac{1}{1000}$ et à plus forte raison au $\frac{1}{10000}$, la feuille conserve son aspect habituel, abstraction faite de la coloration des nervures principales et des tissus voisins. Avec les dissolutions très-faibles, il semble que les feuilles ne se flétrissent pas plus vite que si la branche plongeait dans de l'eau pure.

L'intérêt qui s'attache à ces essais consiste en ce que, si les racines d'une vigne, entamées par la bêche, ouvrent à l'absorption une voie directe par la blessure des vaisseaux, le sulfocarbonate étendu d'eau, recueilli par eux, pourra bien être porté jusqu'aux feuilles, mais n'y causera aucun mal. Il faudrait, pour le rendre nuisible, le présenter à un état de concentration qui ne se réalisera pas dans le sol, même dans le cas où l'on se servirait de sulfocarbonates mêlés à des excipients solides.

Dans ces résultats, ou distinguera donc ceux qui ont été obtenus sur des plantes coupées de ceux qui ont été observés sur des végétaux complets munis de leurs racines; l'absorption mécanique par l'ouverture de vaisseaux coupés n'a aucun rapport avec l'absorption physiologique effectuée à l'extrémité des radicelles par une surface sans blessures. Les expériences rapportées plus haut, concernant les haricots en germination, montrent que les plantes dont les radicelles sont intactes résistent même à des doses bien plus élevées que celles dont les végétaux en pleine terre auront jamais à éprouver les effets.

§ VI. — *Action des sulfocarbonates sur les êtres microscopiques.*

Ce n'est pas seulement sur les animaux d'un ordre relativement élevé que les sulfocarbonates agissent : leur effet se manifeste également sur les vibrions et sur les levûres végétales, ainsi que le montrent les expériences spéciales que M. Gayon a bien voulu instituer sur ce point, à ma demande.

Les bactéries, vibrions, etc., sont tués immédiatement, à la dose de $\frac{8}{1000}$ environ; à celle de $\frac{2}{1000}$, ils périssent au bout de vingt-quatre heures.

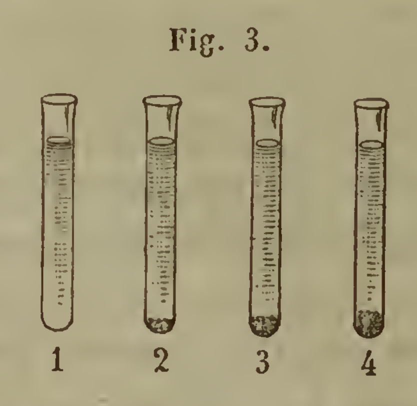
La levûre de bière perd ses propriétés spécifiques, sous l'influence d'une dose moyenne de $\frac{8}{1000}$.

a. Pour étudier l'action du sulfocarbonate de potassium sur les bactéries, on a préparé de l'eau de levûre très-limpide, et l'on dispose quatre tubes de la manière suivante :

Tube n° 1...	Eau de levûre pure et seule.		
» n° 2...	»	$+ \frac{1}{500}$	de sulfocarbonate.
» n° 3...	»	$+ \frac{1}{100}$	»
» n° 4...	»	$+ \frac{1}{50}$	»

Le volume total du liquide dans chaque tube est de 50 centimètres cubes; on n'a pas fait d'ensemencement; les tubes sont restés ouverts.

Fig. 3.



Le lendemain on examine les liquides :

Tube n° 1. Bactéries très-jeunes et très-mobiles. Liquide trouble.

Dans les numéros 2, 3 et 4, il n'y a pas d'organismes.

b. On ajoute aux tubes n°s 2, 3 et 4 un centimètre cube du liquide plein de bactéries du n° 1, et l'on agite.

L'examen microscopique, fait aussitôt après l'agitation, montre les résultats suivants :

Tube n° 2...	Les bactéries ont conservé leur agilité.
» n° 3...	Elles sont immobiles.
» n° 4...	id.

Après vingt-quatre heures, le mouvement des bactéries a continué dans le n° 2; il n'a pas repris dans les n°s 3 et 4.

Une solution au $\frac{1}{500}$ ne tue donc pas les bactéries; mais elle paraît ralentir leur multiplication.

c. L'expérience précédente ayant montré que les bactéries étaient frappées d'immobilité dans une eau de levûre contenant $\frac{1}{100}$ de sulfocarbonate, tandis qu'elles continuaient à se mouvoir dans une solution au $\frac{1}{500}$, on dispose l'expérience suivante pour resserrer les limites :

Tube n° 1.	Eau de levûre seule, comme témoin.			
» n° 2.	50^{cc} eau de levûre	+ 0^{cc},1	de sulfocarbonate.	
» n° 3.	»	+ 0^{cc},2	»	
» n° 4.	»	+ 0^{cc},3	»	
» n° 5.	»	+ 0^{cc},4	»	
» n° 6.	»	+ 0^{cc},5	»	

Les tubes précédents contiennent donc des solutions contenant les quantités de sulfocarbonate de potassium suivantes :

$$0, \frac{1}{500}, \frac{2}{500}, \frac{3}{500}, \frac{4}{500}, \frac{5}{500}.$$

Après vingt-quatre heures, les tubes ont verdi successivement; néanmoins les n°s 5 et 6, et ce dernier surtout, conservent encore leur teinte primitive dans les parties inférieures moins exposées à l'action de l'air.

Dans tous, on remarque un léger dépôt blanc floconneux, mais point d'organismes.

Après quarante-huit heures, on n'observe de bactéries ni dans les tubes à sulfocarbonates, ni dans le n° 1. Ce dernier contient des moisissures et des cellules ressemblant à de la levûre alcoolique. Il existe dans tous les autres tubes du mycélium qui ne s'est pas développé.

d. On a fait, en conséquence, développer des bactéries très-agiles dans de l'eau de levûre. Elles sont très-abondantes et très-mobiles. On dispose alors les tubes suivants :

Tube	n° 1.	25cc liq. cont. bactéries	+ 0cc,05	sulfocarb.
»	n° 2.	»	+ 0,10	»
»	n° 3.	»	+ 0,15	»
»	n° 4.	»	+ 0,20	»
»	n° 5.	»	+ 0,25	»

ce qui donne pour les solutions les titres suivants :

	1.	2.	3.	4.	5.
Solutions à	$\frac{1}{500}$,	$\frac{2}{500}$,	$\frac{3}{500}$,	$\frac{4}{500}$,	$\frac{5}{500}$.

On examine les liquides au microscope aussitôt après avoir effectué le mélange par l'agitation.

L'activité des bactéries diminue, lorsqu'on passe du tube n° 1 au tube n° 3, où elle ne persiste que dans quelques rares individus; elle a disparu complétement dans les tubes n°s 4 et 5.

Le lendemain, les liquides se trouvaient éclaircis dans tous les tubes, et les bactéries étaient immobiles dans tous les liquides.

Ainsi les bactéries sont tuées immédiatement par des doses de sulfocarbonate de 0,008 et au-dessus; elles sont tuées au bout de vingt-quatre heures par des doses réduites à 0,002.

On répète, avec des bactéries très-agiles développées

dans de l'urine, les expériences faites avec l'eau de levûre. On dispose les tubes nos 1, 2, 3, 4 et 5 aux titres respectifs de $\frac{1}{500}$, $\frac{2}{500}$, $\frac{3}{500}$, $\frac{4}{500}$, $\frac{1}{100}$.

Aussitôt après le mélange des bactéries et des sulfocarbonates, le mouvement des petits organismes se ralentit rapidement dans les tubes nos 1 à 3; il s'observe à peine sur quelques bactéries dans le tube no 4; il a disparu complétement pour toutes dans le tube no 5.

Après vingt-quatre heures, comme dans l'expérience précédente, les liquides s'éclaircissent et les bactéries restent sans mouvement. La conclusion est donc la même.

e. Pour déterminer l'action du sulfocarbonate de potassium sur la levûre, on a disposé deux séries de tubes renfermant, pour les mêmes quantités de sucre, de sulfocarbonate et d'eau, des quantités différentes de levûre.

	Nos.	Eau sucrée à 10 pour 100.	Sulfo-carbonate.	Levûre.
		cc	cc	cc
	1.......	25	»	1
$\frac{1}{50}$	2.......	25	0,05	1
$\frac{2}{50}$	3.......	25	0,10	1
$\frac{3}{50}$	4.......	25	0,15	1
$\frac{4}{50}$	5.......	25	0,20	1
$\frac{5}{500} = \frac{1}{100}$	6.......	25	0,25	1
	7 comme no 1 avec levûre.....			2
	8 »	2	»	2
	9 »	3	»	2
	10 »	4	»	2
	11 »	5	»	2
	12 »	6	»	2

Un quart d'heure après l'agitation et le mélange de la levûre, le no 7 fermente seul.

Une demi-heure après, le no 1 fermente à son tour.

Une demi-heure après, le no 8 fermente également.

Trois quarts d'heure après, les nos 1, 2 et 7, 8, 9 fermentent.

Une heure après, les nos 1, 2 et 7, 8, 9, 10, 11, 12 fermentent, ces derniers de moins en moins énergiquement.

Le lendemain, les nos 1, 2, 3, 4 et 7, 8, 9, 10, 11, 12 fermentent. Activité très-faible dans les nos 3 et 4, décroissant régulièrement des nos 7 à 12.

A la fin du jour, fermentation achevée dans le no 7, presque finie dans le no 1.

Fermentation régulière dans les nos 2, 3 et 8, 9, 10, 11, avec une activité décroissante dans chaque série; forte odeur d'ail dans tous ces tubes.

Fermentation presque nulle dans le no 4, arrêtée dans le no 8; toujours nulle dans les nos 5 et 6.

Après trois jours, la fermentation s'est achevée successivement dans les nos 1, 2 et 7, 8, 9, 10; elle continue dans les nos 3, 4 et 11; elle est toujours nulle dans les autres.

La proportion de sulfocarbonate qui arrête la fermentation dépend donc de la quantité de levûre employée. Dans la première série, cette proportion a été comprise entre $\frac{3}{500}$ et $\frac{4}{500}$, soit entre $\frac{6}{1000}$ et $\frac{8}{1000}$; dans la seconde série, avec une quantité de levûre double, elle a été comprise entre $\frac{4}{500}$ et $\frac{5}{500}$, soit entre $\frac{8}{1000}$ et $\frac{9}{1000}$.

L'odeur d'ail qui s'est manifestée dans ces fermentations a déjà été signalée comme une conséquence de la présence des sulfures et même de celle du soufre en nature dans les liquides qui éprouvent la fermentation alcoolique.

§ VII. — *Insecticides propres à la destruction du Phylloxera.*

Le problème qu'il s'agit de résoudre consiste à trouver un insecticide capable de tuer le Phylloxera et innocent pour la vigne.

Ce problème est très-complexe, même en se bornant à poursuivre l'insecte sous terre. Il s'agit, en effet, d'at-

teindre, dans les profondeurs d'un sol souvent assez compacte, des racines couvertes de Phylloxeras. Le toxique ne peut pénétrer jusqu'à elles que sous forme liquide, ou sous forme de gaz ou de vapeur. Les poisons solides ne seraient utiles qu'autant qu'ils seraient de nature à attendre dans le sol, sans s'altérer, l'arrivée des pluies qui les dissoudraient et les porteraient jusqu'aux dernières racines.

Les poisons employés doivent donc être capables de résister à l'action de l'eau, à celle de l'air plus ou moins humide, à celle des matières minérales variées que contient ou que reçoit le sol, à celle des débris organiques provenant des engrais employés, à celle enfin des organismes microscopiques vivant dans le sol humide, ou au moins vers la surface.

Il y a deux manières d'envisager ce problème pour arriver à sa solution : l'une consiste à considérer le Phylloxera et la vigne comme des réactifs pratiques, propres à faire connaître le sens et l'intensité d'action des divers agents soumis à l'épreuve ; l'autre consisterait à étudier chacun de ces agents d'une manière systématique, abstraite et à le mettre en rapport avec les éléments du sol, avec l'air, l'eau, les engrais, etc.

Cette dernière étude exigerait naturellement beaucoup de soins et de temps ; absolument inutile à l'égard des substances que la pratique aurait condamnées, elle devient aussi nécessaire qu'intéressante pour celles dont elle a consacré l'efficacité.

Il semble donc convenable d'exposer d'abord les résultats pratiques obtenus, et d'étudier seulement en détail les substances dont l'efficacité, constatée par des expériences agricoles bien dirigées, les rend dignes d'un examen spécial.

A la station viticole de Cognac, M. Mouillefert a exécuté sur un plan excellent, proposé par M. Max. Cornu, des expériences coordonnées, pour s'assurer de l'action

des substances insecticides sur le Phylloxera, et pour constater, en procédant par élimination, s'il ne s'en trouvait pas une ou plusieurs qui, mortelles pour lui, fussent sans danger pour la plante.

D'après les dispositions prises, chaque substance pouvait être soumise à six sortes d'épreuves :

1° Sur de jeunes plants de vigne sains, en pots;

2° Sur des plantes adventices, végétant en pleine terre;

3° En exposant le Phylloxera aux vapeurs de la substance, si elle était volatile;

4° En le mettant en contact direct avec elle;

5° En opérant sur des vignes phylloxérées, en pots;

6° Enfin, en opérant sur des vignes phylloxérées, en pleine terre.

Mais il n'était pas nécessaire de poursuivre cette série d'épreuves pour tous les insecticides proposés. Le mérite de la méthode et son efficacité consistent précisément en ce qu'elle procède par élimination.

Toute substance qui tue la vigne est rejetée.

Celle qui ne tue le Phylloxera ni par son contact, ni par ses vapeurs, est également écartée.

Les substances qui exercent une action délétère sur l'insecte, par leur contact ou par leur vapeur, sont expérimentées sur des vignes phylloxérées en pots.

Dans cette nouvelle épreuve, beaucoup d'entre elles sont éliminées encore et celles qui ne tuent pas le Phylloxera dans ce cas sont abandonnées.

Enfin les substances qui ont réussi sur les vignes en pot sont expérimentées sur les vignes en pleine terre. Le volume des pots étant de 4 litres, on a été conduit par la pratique à considérer comme nécessaire pour chaque cep l'emploi d'une quantité de matière toxique égale à 40 ou 50 fois celle qui avait suffi pour la vigne en pot.

Voici comment M. Mouillefert, d'après les résultats de ses expériences, groupe les substances essayées, dont

beaucoup absolument inertes n'en avaient pas moins été vivement recommandées :

1° *Substances ne tuant le Phylloxera ni par leur contact, ni par leurs vapeurs :*

Sel marin, alun, sulfate de potasse, sulfate de soude, plâtre et la plupart des sels à réaction neutre, sulfure de fer, sulfure de baryum, guano, valérianate d'ammoniaque, soufre; décoctions de quassia amara (1), de brou de noix, d'aloès, de chanvre, de datura, d'écorce de chêne; jus de tabac, asphalte, urine humaine.

2° *Substances tuant le Phylloxera par leur contact en des temps variables sur des racines isolées :*

Sulfate de cuivre, sulfate de fer, carbonate de potasse, carbonate d'ammoniaque, arsénite de soude, bichlorure de mercure, cyanure de potassium; sulfocarbonates de potassium, de sodium, de baryum; sulfhydrate d'ammoniaque, sulfate de cuivre ammoniacal, sulfure de carbone, polysulfure de calcium, sulfure de potassium, ammoniaque, potasse, soude, chaux, alcalis du goudron, acide sulfurique, acide chlorhydrique, acide phénique, acide picrique, acide arsénieux, éther, alcool, corps gras, goudrons de bois et de houille, aniline, pétrole, benzine, benzol, huile de cade, essence de térébenthine, huile d'aspic, insecticide Vicat antiphylloxérique, eaux ammoniacales, huile de schiste bitumineux, mercaptan, suie fraîche.

3° *Substances tuant le Phylloxera par les vapeurs qu'elles émettent dans une atmosphère confinée :*

Sulfure de carbone, sulfhydrate d'ammoniaque, ammoniaque, phosphure de calcium, alcalis du goudron, pétrole, benzine, benzol, éther, goudron, essence de térébenthine, huile d'aspic, mercaptan, hydrogène arsénié, cyanure de potassium, polysulfure de calcium, sulfocar-

---

(1) Il reste quelque doute sur la nature véritable de la substance employée sous ce nom par M. Mouillefert.

bonates de potassium, de sodium et de baryum, insecticide Vicat antiphylloxérique.

4° *Substances tuant le Phylloxera sur les vignes phylloxérées, en pots :*

Cyanure de potassium, sulfocarbonates de potassium, de sodium et de baryum; sulfhydrate d'ammoniaque, sulfure de carbone; corps gras, quand ils pénètrent partout; goudron de houille, pétrole, benzine, benzol, essence de térébenthine, huile d'aspic, polysulfure de calcium, sulfure de potassium; mélange de sulfure de potassium et de sulfate d'ammoniaque; acide picrique.

Les autres substances énumérées dans les trois premières catégories n'ont pas produit d'effet.

5° *Substances tuant le Phylloxera sur les vignes de la grande culture :*

Parmi les substances ayant donné un résultat satisfaisant sur les vignes en pot, quatre seulement ont produit des effets sensibles sur les vignes de pleine terre; une seule des résultats complets, savoir :

Sulfure de carbone;

Goudron de houille;

Cyanure de potassium;

Sulfocarbonate de baryum;

Sulfocarbonates de potassium et de sodium.

M. Mouillefert tire des expériences qu'il a poursuivies les conclusions suivantes :

Le sulfure de carbone, si énergique sur tous les insectes et sur le Phylloxera, étant appliqué au traitement des vignes de pleine terre, s'évapore trop vite; ses vapeurs se diffusent mal dans le sol : il produit des résultats insuffisants, soit pur, soit mélangé avec diverses substances.

Le goudron de houille exerce des effets sensibles sur le Phylloxera, mais son action s'arrête à quelques centimètres du point qu'il occupe lui-même.

Le cyanure de potassium employé en solution, même très-étendue, par exemple 20 grammes dans 10 litres d'eau, pour 1 mètre carré ou pour un cep, a souvent réussi, mais les dangers du maniement d'une matière aussi vénéneuse en proscrivent l'usage.

Le sulfocarbonate de baryum, peu soluble dans l'eau, et capable de se conserver pendant plusieurs mois dans le sol avant d'être complétement décomposé, agit à la manière du goudron. Il détruit complétement, à la longue, tous les insectes rapprochés de l'endroit où on l'a déposé; beaucoup plus énergique que ce dernier produit toutefois, son action se fait sentir à une bien plus grande distance.

Les sulfocarbonates de potassium et de sodium, employés en solution aqueuse, même très-étendue, ont toujours donné un résultat complet.

Cette première conclusion avait besoin d'être confirmée, mais elle suffisait pour motiver une étude plus approfondie des effets produits par le sulfocarbonate de potassium. Je pensai qu'il convenait de s'attacher absolument à ce sel d'abord, afin d'éviter toute complication. On était sûr que son emploi mettait en présence de la vigne des sels de potasse et du soufre qui lui sont utiles, tout en mettant en présence du Phylloxera du sulfure de carbone toxique pour cet insecte. Cependant, comme le prix de revient du sulfocarbonate de sodium serait moindre et sa fabrication plus facile, il me sembla nécessaire de le faire essayer, comparativement à celui de potassium, par M. Mouillefert.

Les deux sulfocarbonates alcalins ont donc été soumis à l'expérience par ses soins à la station de Cognac :

1° Sur les herbes;

2° Sur des germes plants de vigne sains, en pots de 4 litres;

3° Sur des germes plants de vigne phylloxérés, en pots de 4 litres;

4° Sur des vignes en pleine terre.

a. De jeunes plantes d'un mois, savoir : Mercuriales annuelles, Renouées des oiseaux, Soucis des champs, Bourraches, *Erodium, Setaria,* ont parfaitement résisté.

b. La vigne saine en pot a résisté à 6 centimètres cubes du liquide, soit pur, soit étendu, de façon à faire 250 centimètres cubes. Il en a fallu jusqu'à 12 centimètres cubes pour la tuer.

c. Dans les pots contenant la vigne phylloxérée, où l'on en a mis 3 centimètres cubes et même 1 seul centimètre cube, étendus de 250 d'eau, les Phylloxeras ont été tués en moins de deux jours.

d. Deux ceps d'une vigne de pleine terre ont reçu 80 centimètres cubes chacun de la solution de sulfocarbonate de sodium, à 45 degrés B.

Le premier a été déchaussé à $0^{m},25$ de profondeur sur un rayon de $0^{m},25$ dans le fond, et le sulfocarbonate a été versé dans l'excavation, mélangé avec 13 litres d'eau. Le tout étant absorbé par le sol, on a ramené la terre au pied du cep et on l'a tassée fortement.

Autour du second cep, on a fait 4 trous de $0^{m},60$ de profondeur au moyen d'un pal, et le sulfocarbonate a été réparti dans ces trous, qui ont ensuite été bouchés; la terre a été tassée à coups de tête de pioche.

L'expérience a été commencée le 27 août. Le 1er septembre, les deux ceps ne paraissaient pas souffrir. Les nombreux Phylloxeras que les racines portaient avaient pris une couleur d'un brun mat; ils étaient morts ainsi que les œufs.

Dans un endroit profond, où la terre paraissait très-sèche et très-dure, on a trouvé, cependant, sur le second cep, une racine qui portait encore de nombreux parasites vivants; la dissolution ou les émanations du sulfocarbonate n'y avaient pas pénétré.

M. Mouillefert considérait, dès ce moment, ces produits comme étant *de beaucoup les plus puissants de tous ceux*

qui avaient été préconisés. Il ajoutait qu'ils conviennent spécialement pour les traitements d'hiver et de printemps; le sol étant alors plus humide et plus meuble, la diffusion du liquide ou celle des vapeurs devait se faire plus facilement et d'une manière plus uniforme.

Dans une nouvelle série d'expériences, effectuées comparativement avec les deux sulfocarbonates de potassium et de sodium, sur une surface de 40 mètres carrés, on a employé, avec le même succès, 80 centimètres cubes par cep, répartis dans cinq trous.

A la suite de cette Communication, qui justifiait les espérances fondées sur les sulfocarbonates en raison de leur composition et de leurs propriétés chimiques, j'ai indiqué un procédé de fabrication en grand des sulfocarbonates alcalins, et en particulier du sulfocarbonate de potassium. J'ai montré qu'il n'était pas nécessaire de faire intervenir l'alcool dans cette préparation; que l'agitation suffisait pour obtenir tous les sulfocarbonates alcalins, et, par exemple, le sulfocarbonate de potassium, en unissant directement, équivalent à équivalent, le monosulfure de potassium dissous dans l'eau et le sulfure de carbone.

Dans l'usine de la Pharmacie centrale, d'après mes indications, M. Valenciennes a obtenu directement, comme moi, et par la seule agitation, les solutions de sulfocarbonate de potassium marquant 40 degrés B., parfaitement exemptes de sulfure, qui ont servi aux dernières expériences de la Commission de Cognac et à beaucoup d'autres expériences analogues. M. Gelis a fabriqué, de son côté, par le même procédé, des quantités importantes de sulfocarbonate de potassium ou de sodium qui ont été employées aux mêmes usages.

Pour appliquer les sulfocarbonates alcalins, M. Mouillefert préfère que le sol soit partagé en petits bassins plats de 60 à 80 centimètres de côté et de 10 à 15 centimètres de profondeur. On dispose un de ces bassins par chaque

mètre carré, plus ou moins, selon le mode de culture, la distance des ceps, la déclivité du sol, etc.; les intervalles ou séparations entre chacun d'eux sont alors de 20 centimètres environ.

S'il s'agit d'un sol profond où les racines de la vigne s'enfoncent à environ 1 mètre, il faut employer au moins 60 ou 80 centimètres cubes de sulfocarbonate à 38 ou 40 degrés B.

Selon l'état du sol plus ou moins humide et celui du ciel plus ou moins pluvieux, la quantité d'eau nécessaire à la dilution du sulfocarbonate varie de quelques litres à 30 litres et plus. La solution rendue homogène par l'agitation est versée sur ces carrés. Lorsqu'on emploie plus de 10 litres d'eau, on verse le sulfocarbonate dilué seulement dans quelques litres de liquide, et, quand le sol en est imbibé, on répand par-dessus le reste de l'eau, afin de pousser, par déplacement, le toxique dans les profondeurs du sol. Dans les sols peu profonds et perméables, où les racines de la vigne ne pénètrent pas à plus de 40 à 60 centimètres, il suffit de 25 à 30 centimètres cubes de sulfocarbonate mélangés à 3 ou 4 litres d'eau par mètre carré, si le sol est mouillé et le temps pluvieux.

Les ceps traités à Cognac, par M. Mouillefert, dans le courant de 1874 et des premiers mois de 1875, examinés en septembre, lui ont offert les résultats suivants :

D'après l'état des témoins, des ceps qui seraient morts ou près de mourir ont leur corps de racines en bonne voie de reconstitution et reprennent peu à peu de la vigueur.

Quant aux ceps qui, s'ils n'avaient pas été traités, n'auraient pas mûri leur récolte, *il ne paraît plus qu'ils aient été malades; leurs raisins ont mûri, et donné une bonne récolte*.

Si l'on cherche au pied de tous ces ceps, on voit un abondant chevelu reconstitué; on y trouve encore quelques

Phylloxeras, mais pas assez pour détruire ce chevelu. Il faudra, comme on l'a fait pour l'oïdium, répéter chaque année le traitement, tant que l'entourage ne sera pas guéri.

Les expériences effectuées à la station agricole de Cognac établissent donc que, de tous les insecticides soumis à l'étude, le sulfocarbonate de potassium est le seul qui ait permis d'atteindre l'insecte dans les profondeurs du sol et de débarrasser un cep de vigne des Phylloxeras qui en couvraient les racines.

La méthode scientifique qu'on y a mise en usage, écartant successivement parmi les substances essayées et par voie d'élimination : 1° tout ce qui nuisait à la vigne; 2° tout ce qui ne tuait pas le Phylloxera sur les racines extraites du sol ; 3° tout ce qui ne faisait pas disparaître le Phylloxera des vignes élevées en pot; 4° tout ce qui ne tuait pas le Phylloxera dans les vignes de pleine terre, n'a donc laissé à étudier que les sulfocarbonates de potassium et de sodium.

Il y avait lieu d'en être à la fois surpris et peiné. En effet, soit que le sulfocarbonate eût agi comme source de vapeurs de sulfure de carbone se répandant autour des racines par diffusion dans l'air qui occupe les vides du sol, soit qu'il eût agi comme sel dissous, on pouvait prévoir que son emploi présenterait de grandes difficultés.

Le sel étant peu stable, son action ne serait pas de longue durée.

La nécessité de le dissoudre dans des quantités d'eau suffisantes pour l'empêcher de nuire à la plante rendrait son administration coûteuse et souvent impossible dans la belle saison.

Le sel n'existant pas dans le commerce, il fallait s'attendre à ce que son prix exagéré, faute de concurrence, détournerait les vignerons.

Il n'y avait pourtant pas lieu de se décourager.

A ces objections, on pouvait répondre, en effet, que le

sulfocarbonate de potassium était le seul insecticide qui eût résisté aux épreuves et que tous les autres avaient échoué; que c'était le seul aussi qui fût à la fois un poison pour l'insecte et un aliment pour la vigne; qu'au lieu de l'administrer en dissolution, il était permis d'espérer qu'on trouverait un excipient pulvérulent, capable de le conserver en terre jusqu'à l'arrivée d'une pluie qui se chargerait de le dissoudre et de le répandre sans frais dans les profondeurs du sol; qu'enfin son prix pourrait s'abaisser beaucoup.

Le prix de 200 francs les 100 kilogrammes pour un sel qui, à l'état solide, est formé de charbon, de soufre et de potassium, est exagéré. Il y a, en effet, dans 200 kilogrammes de sulfocarbonate de potassium liquide commercial, moitié sel solide et moitié eau, savoir :

Sulfure de potassium........	55
Sulfure de carbone..........	38
Eau combinée..............	9
Eau de dissolution..........	100
	202

Quoiqu'il soit toujours difficile de faire des prix de revient, on peut admettre que le sulfure de potassium représente 55 francs, le sulfure de carbone 27, et qu'en ajoutant 30 francs pour les pertes de matière, les frais et les bénéfices de l'opération, le sulfocarbonate liquide commercial reviendrait à 56 francs les 100 kilogrammes au consommateur.

S'il s'agissait de sulfocarbonate de sodium, le prix en serait moindre; il contient, en effet :

Sulfure de sodium..........	45
Sulfure de carbone..........	44
Eau combinée..............	11
Eau de dissolution..........	100
	200

La valeur du sulfure de sodium étant estimée à 30 francs, celle du sulfure de carbone à 30 francs et les pertes de matière, frais et bénéfices à 30 francs, le sulfocarbonate de sodium commercial pourrait être livré à 45 francs les 100 kilogrammes.

Le prix du sulfocarbonate de baryum serait peut-être encore plus favorable. M. Paul Thenard a signalé ce sulfocarbonate comme étant d'une préparation au moins aussi facile que celle des sulfocarbonates alcalins. Il suffit d'agiter une dissolution de sulfure de baryum avec le sulfure de carbone pour produire ce composé, qui se dépose bientôt en menus cristaux d'une belle couleur jaune orangé.

Ce sulfocarbonate est peu soluble. Cependant, il colore l'eau en jaune rosé et peut communiquer une teinte sensible à de grandes quantités de liquide. Il se comporte, du reste, avec les réactifs à la manière des sulfocarbonates alcalins.

A l'état cristallin, ce sel est anhydre et contient BaS, CS^2, soit :

Sulfure de baryum..........	69
Sulfure de carbone.........	31
	100

Le sulfocarbonate de baryum s'obtient facilement par double décomposition au moyen du sulfocarbonate de sodium et du chlorure de baryum. Si le premier de ces sels contient du carbonate dissous, il se forme un premier dépôt qui contient tout le carbonate de baryte qu'il peut produire. Le sulfocarbonate de baryum qui se précipite ensuite est pur.

Ce sel étant anhydre et peu soluble résiste à la fois dans le sol à l'action de l'eau et à celle de l'acide carbonique. Il peut s'y conserver pendant bien plus longtemps que les sulfocarbonates alcalins.

Après que ceux-ci auront détruit les Phylloxeras pour

la majeure partie par une action rapide, le sulfocarbonate de baryum sera d'un emploi très-précieux comme toxique permanent, dès qu'il sera bien certain, comme je le crois, qu'il ne nuit point à la vigne.

Pour former le sulfure de carbone, principe essentiel de tous ces sels, il faut une température élevée et une dépense sérieuse de combustible; mais le prix actuel du sulfure de carbone, 70 francs les 100 kilogrammes, n'en est pas moins presque double de son prix normal, qui, lui-même, est susceptible d'être diminué. Quant à l'union de cette substance au sulfure de potassium, de sodium ou de baryum, elle s'effectue sans dépense notable. L'abaissement considérable qu'éprouve le prix de tout produit chimique, dès que son emploi prend de l'extension, peut donc faire espérer qu'il en sera de même dans le cas présent. Lorsque le chloral a commencé à fixer naguère l'attention des médecins, sa production coûtait 80 francs le kilogramme; aujourd'hui elle ne dépasse pas 4 francs et le premier kilogramme que j'en ai obtenu, il y a quarante ans, par le procédé que les fabricants suivent encore, m'a coûté plus de 500 francs.

On est donc autorisé à dire aux vignerons : le seul insecticide qui se soit montré d'un emploi sûr pour le traitement des vignes dont les racines sont infestées est le sulfocarbonate de potassium. Si son prix semble élevé, les demandes le feront baisser. Son emploi exige de l'eau, mais on peut utiliser l'eau des pluies. En tout cas, ce n'est pas au laboratoire que la question doit être résolue, c'est sur le terrain, dans les vignes. Que chacun y mette sa bonne volonté et des essais de tous pourra sortir un procédé pratique pour l'application de ce remède.

J'ai suivi avec la plus grande attention les études de ce genre dont j'ai eu connaissance, et, après avoir rappelé les principes à suivre, je résumerai quelques-unes de celles qui ont été effectuées dans diverses parties de la France, spécialement sur des points nouvellement envahis.

Pendant qu'elles s'opéraient, je soumettais le sulfocarbonate de potassium à un examen chimique attentif. Les propriétés de cette substance n'ayant jamais été recherchées, et les conditions qu'elle était appelée à rencontrer dans le sol pouvant donner lieu à des résultats variés et imprévus, j'ai dû me livrer à son sujet à un travail systématique dont on trouvera plus loin l'exposé.

§ VIII. — *Circonstances dans lesquelles les sulfocarbonates peuvent être utilisés.*

L'emploi des sulfocarbonates alcalins peut être considéré sous trois points de vue distincts :

1° Dans le cas où il s'agit de combattre, à son début, l'invasion d'une contrée jusqu'alors préservée ;

2° Lorsqu'il est question d'améliorer la situation d'un vignoble placé au milieu d'une contrée profondément atteinte ;

3° Enfin, quand il y a lieu de protéger des plantations nouvelles, effectuées dans des terrains envahis par le Phylloxera pour y remplacer les ceps qu'il a détruits.

Maladie au début. — Lorsqu'une tache se manifeste dans un vignoble et qu'elle se borne à un certain nombre de ceps, il n'y a pas lieu de discuter la dépense ; celle-ci sera toujours insignifiante, eu égard au danger qu'il s'agit de conjurer et au profit qu'on peut espérer. Il n'importe guère, en effet, que, pour désinfecter quelques centaines de ceps malades et leurs alentours menacés, on ait consommé 200 ou 300 kilogrammes de sulfocarbonate ; ce qui importe, c'est qu'on ait tué l'insecte, préservé les ceps encore sains et que l'on ait sauvé les ceps plus ou moins atteints par l'invasion.

L'existence du Phylloxera ayant été reconnue, on se place au centre de la tache et l'on y plante un piquet indi-

cateur. On essaye ensuite d'en marquer provisoirement la circonférence, au moyen d'une corde passant d'un cep à l'autre, jusqu'à ce qu'on en ait fait le tour. On examine les racines des ceps extérieurs à la circonférence ainsi délimitée et les plus rapprochés d'elle; on prolonge le rayon du cercle, tant qu'on trouve des racines phylloxérées. Lorsque le terme du mal paraît atteint, on fait passer une nouvelle corde, de cep en cep, pour marquer le contour de la circonférence considérée comme définitive.

On traite alors par le sulfocarbonate quelques rangées de ceps pris en dehors de cette dernière circonférence et, par conséquent, supposés sains.

On traite ensuite les ceps placés entre les deux cordes indicatrices de la limite définitive et de la limite provisoire.

On traite, enfin, les ceps placés à l'intérieur de cette dernière, en procédant par zones et en marchant en spirale, de la circonférence au centre.

Le cep portant le piquet indicateur du centre est traité le dernier.

Cette manière de procéder suppose que les ouvriers recevant le liquide par des tuyaux peuvent se diriger vers le centre de la tache, sans piétiner les parties arrosées déjà; dans le cas où les dispositions du sol ne le permettent pas, on procède soit du centre à la circonférence, soit par tranches parallèles d'un bord de la tache à l'autre.

Chaque mètre carré doit recevoir de 50 à 80 grammes de dissolution de sulfocarbonate de potassium à 40 degrés B. dissous dans 10 à 12 litres d'eau. Si la terre est très-mouillée, cette quantité d'eau suffit. Dans le cas contraire, il faut verser, après l'imbibition de la dissolution saline, 10, 20 ou même 30 litres d'eau pour faire pénétrer le sulfocarbonate jusqu'aux racines les plus profondes. La seule règle à poser à cet égard consiste à dire qu'il faut essayer sur quelques ceps et constater par l'expé-

rience quelle est la quantité d'eau nécessaire pour atteindre toutes les racines, dans les conditions de sécheresse et de profondeur du sol qu'il s'agit de traiter.

Cette opération est répétée au bout de trois mois, de la même manière; on a soin, en conséquence, de laisser en place le piquet central et les cordes, afin d'être assuré d'agir alors dans des conditions absolument identiques à celles de la première opération.

Bien entendu que les ceps ainsi traités sont l'objet d'une surveillance de tous les jours, ainsi que leurs voisins, et qu'au moindre indice on répète le traitement sur les points malades.

Il y a tout lieu d'affirmer que, dans un grand nombre de cas, les vignes partiellement atteintes par un commencement d'invasion pourront être guéries par l'emploi de ces moyens.

Si la présence du Phylloxera est constatée vers le mois de juillet, il est indispensable d'effectuer un premier traitement de suite, pour éviter l'apparition et la dispersion des Phylloxeras ailés. Le second traitement s'effectuera au commencement de l'hiver, c'est-à-dire à une époque où il n'y a plus d'œufs sur les racines.

Enfin, si la présence du Phylloxera est reconnue pendant l'hiver même, il convient de placer le traitement au mois de mars, époque à laquelle il n'y a pas encore d'œufs pondus et où le Phylloxera commence à se réveiller de son engourdissement.

Vignobles infestés. — Les racines des ceps atteints par le Phylloxera sont bientôt baignées de sucs altérés dans la nature ou dans la proportion de leurs principes nutritifs essentiels. Pour toute vigne phylloxérée, il y a donc deux indications simultanées à poursuivre : arrêter l'extension du mal, en arrêtant les progrès de l'insecte; remédier à ses fâcheux effets, en ramenant la vigne malade à la santé.

L'emploi des engrais est donc indiqué comme partie nécessaire de tout traitement curatif; le mieux est d'employer les engrais dont on a l'expérience, de les appliquer comme on est accoutumé à le faire, en augmentant, toutefois, la dose des engrais potassiques.

Cette remarque est surtout nécessaire lorsqu'il s'agit d'une contrée largement envahie; il ne peut plus être question alors de faire disparaître radicalement le Phylloxera : l'entourage du vignoble lui rendrait bientôt les Phylloxeras qu'on lui aurait enlevés. Il suffit d'amener la vigne à un *état de tolérance* pour le Phylloxera, qui lui permette de se maintenir vivante et de donner sa récolte, toute propagation excessive de l'insecte trouvant sa limite dans l'intervention du toxique, tout affaiblissement exagéré de la vigne trouvant la sienne dans la présence de l'engrais.

Dans les pays généralement infestés, il convient donc de ménager sa dépense et de la répartir sur plusieurs années, puisqu'on se flatterait en vain, par une mise de fonds hardie, de se débarrasser d'un seul coup de son ennemi.

Plantation de vignes dans une contrée infestée. — Pendant la première année de la plantation et même pendant les deux années suivantes, chaque pied n'a émis de racines que dans un cube de terre tellement circonscrit encore, qu'il n'y a pas lieu de consommer, pour le préserver, des quantités bien considérables de sulfocarbonate. En administrant, par exemple, au mois de mars et au mois de novembre, 5 grammes de sulfocarbonate alcalin par pied, on aura pourvu à sa défense.

Tant que le pays restera infesté, on continuera à administrer les mêmes soins en augmentant chaque année les doses de sulfocarbonate, proportionnellement à l'extension des racines dans le sol.

On ne s'éloigne pas beaucoup de la vérité en suppo-

sant que, si l'on fait usage de sulfocarbonate de potassium à 40 degrés B., il convient d'en administrer :

60 grammes	pour un vieux cep occupant	1 mètre cube.
10 »	pour un jeune cep occupant	1 hectolitre.
1 »	pour un plant de l'année occupant	1 litre.

En portant la dose à 5 grammes pour ce dernier cas, on a donc exagéré la proportion, mais il n'y a pas d'inconvénient à la porter jusque-là.

Rappelons qu'il est opportun de se servir des sulfocarbonates aux époques des pluies, c'est-à-dire au printemps et à l'automne. Leur emploi dans le cours de l'été n'est indiqué que pour les localités qui possèdent de l'eau à proximité et surtout pour celles qu'il s'agit de préserver d'une atteinte encore localisée et d'une ruine imminente par l'extension du mal.

Cultures de luxe. — Ce qui précède s'applique à des vignes d'un rapport ordinaire et d'une valeur médiocre. S'il s'agissait de vignobles précieux, on devrait raisonner autrement. La dépense n'étant plus un obstacle, les propriétaires de tels vignobles n'ont qu'à se rendre compte du cube de terre que les racines des ceps y occupent et à se tenir prêts, en cas d'envahissement, à faire usage d'un agent qui peut les préserver d'un désastre.

S'il s'agit des cultures forcées dans les grapperies, l'usage des sulfocarbonates devient l'auxiliaire naturel d'une industrie qui n'a plus à se préoccuper de leur prix, mais seulement de leur pouvoir toxique.

Outillage. — La *Pl. I* représente l'appareil que j'ai fait disposer pour opérer dans les vignobles du Médoc ou dans les vignobles situés d'une manière analogue.

La prise d'eau se fait dans un fossé ou dans un puits; dans le premier cas, un panier lesté par des cailloux sert de filtre, la pomme d'arrosoir pour l'alimentation étant placée au milieu du panier.

La pompe à purin qui sert à élever l'eau est mue par un homme.

Deux barriques de 250 litres au moins, debout et défoncées en haut, numérotées 1 et 2, servent, l'une à préparer la dissolution, l'autre à recevoir l'eau pour les dernières affusions.

Deux bâtons servant d'agitateurs, munis pour cela de disques à un de leurs bouts, portent les numéros 1 et 2 correspondant aux barriques qu'ils doivent servir à jauger. La graduation du bâton est faite par l'expérience.

Ces barriques sont placées sur une plate-forme qui, munie de quatre roues basses, permet d'aller partout où il serait nécessaire. Quand la circonstance l'exige, on l'élève sur des chevalets portatifs; l'essentiel est de faire arriver par une pente naturelle la dissolution jusqu'aux ouvriers chargés de la distribuer aux ceps.

Le jet de la pompe est disposé de manière à pouvoir verser l'eau, alternativement dans l'une ou l'autre barrique.

A l'une des barriques sont accrochées des mesures en étain de $0^{lit},50$, $0^{lit},20$ et $0^{lit},10$ pour doser le sulfocarbonate.

Sur la plate-forme est disposée une place propre à recevoir deux touries de sulfocarbonate, et à rendre facile le remplissage des mesures. On verse le sulfocarbonate dans la barrique, avant d'y verser l'eau.

Chaque barrique est munie d'un robinet de dimension suffisante pour alimenter le tuyau de caoutchouc qui amène la dissolution aux arrosoirs.

Pour arrêter l'écoulement du liquide dans l'arrosoir, il suffit de courber le tuyau par un coude brusque.

Quatre arrosoirs de 10 à 12 litres complètent cette installation. Pendant que l'un se remplit, on en porte un second plein du liquide pour le répandre; le troisième revient vers les tonneaux après avoir été vidé. Le quatrième reste en réserve.

§ IX. — *Résultats obtenus sur les vignes attaquées par le Phylloxera.*

Pour donner une idée précise des résultats obtenus dans ces traitements, je réunis ici les informations fournies par les délégués de l'Académie ou du Ministère de l'Agriculture qui ont bien voulu en diriger l'application, en me bornant, toutefois, à quelques vignobles situés dans des points éloignés les uns des autres et offrant des conditions variées pour la nature des cépages, pour l'âge plus ou moins avancé des ceps, pour la profondeur ou la nature du sol.

I. *Puy-de-Dôme.* — Voici comment s'exprime M. Truchot, directeur de la station agricole du Centre, qui avait été chargé par M. Aubergier, doyen de la Faculté des Sciences de Clermont-Ferrand, de traiter la tache reconnue au Mézel, dans les environs de cette ville.

Les ceps assez rapprochés, deux par mètre carré, rendaient à la fois le traitement difficile et la diffusion de l'insecte rapide.

Pendant six jours, à partir du 15 juillet, le sulfocarbonate a été appliqué sur les vignes de MM. Archambaut-Lugier, de Laprade, Vergnol et veuve Carron, c'est-à-dire sur une étendue de 48 ares, formant le foyer principal.

Le sol étant déjà imprégné d'eau, 18 litres de ce liquide par cep ont paru suffisants. Le premier arrosoir, de 9 litres, recevait 25 grammes de sulfocarbonate et le second était employé, après complète imbibition du liquide précédent, pour opérer au moyen de l'eau et par déplacement la diffusion de la substance toxique.

Après ce traitement, des pluies abondantes qui durèrent toute une semaine, avec de rares interruptions, contribuèrent à disséminer le sulfocarbonate. On a pu craindre même, vu leur grande abondance, que le sel fût entraîné au

delà des racines avant d'avoir produit son effet; mais il n'en a rien été.

Dès le 20 juillet, on voyait, sur les racines traitées le 15, de nombreux Phylloxeras morts.

Les ouvriers employés au traitement et devenus bien vite habiles à distinguer les Phylloxeras, même à l'œil nu, étaient très-frappés de ce résultat.

Le 2 août, dans une nouvelle visite, une douzaine de souches ont été explorées, et il a été impossible d'y rencontrer un seul Phylloxera. M. Bonabaud, régisseur de M. Ligier de Laprade, fut chargé d'examiner avec le plus grand soin les racines qu'on extrayait, en le prévenant que quelques rares Phylloxeras pouvaient avoir échappé à l'action du sulfocarbonate. Il n'en découvrit pas un seul, et il avait pourtant montré une grande aptitude à reconnaître l'insecte.

Bien que M. Truchot n'ait pu trouver un seul Phylloxera sur une douzaine de ceps, il pense qu'un certain nombre auront été épargnés, et notamment aux abords des vignes traitées; mais la marche du fléau lui semble enrayée, et, à son avis, il pourra être combattu avec succès.

Huit jours après, le 10 août, on a rencontré quelques rares pucerons, à l'état de jeunes. M. Balbiani, venu à Clermont en ce moment, n'a aperçu qu'un seul Phylloxera adulte. Beaucoup de racines qui portaient la trace d'anciens renflements pourris n'avaient plus de Phylloxeras.

Le sulfocarbonate a donc fait périr le Phylloxera, et il a épargné quelques œufs. C'est l'éclosion de ces derniers qui a produit les rares Phylloxeras observés.

M. Balbiani, qui n'avait pas vu les vignes avant l'application du sulfocarbonate, considère l'état de dépérissement des souches et le nombre considérable de nodosités pourries qu'on observe sur les racines, comme donnant la preuve que les vignes du Mézel ont été atteintes par un très-grand nombre de pucerons. Il n'y a aucune propor-

tion, dit-il, entre ce nombre et les très-rares jeunes larves qu'on rencontre çà et là, depuis ce traitement.

II. *Gironde*. — M. Mouillefert, qui avait eu à s'occuper d'une tache signalée dans la commune de Ludon, en Médoc, rend compte, d'une manière analogue, des résultats obtenus.

Les ceps traités sont au nombre de 355; ils occupent une surface de 1420 mètres carrés. Une quarantaine seulement présentent extérieurement les caractères de la maladie; les autres, quoique fortement phylloxérés, ont une belle végétation. Commencé le 14 juin, le traitement a été terminé le 25. Ce vignoble, visité le 1er juillet, offrait des ceps traités depuis dix ou quinze jours, et d'autres qui l'avaient été depuis huit jours ou même seulement depuis quatre jours. Dans les premiers, les racines de plusieurs ceps ont offert de nombreux groupes de Phylloxeras morts et en état de décomposition.

Les insectes épargnés, en assez faible quantité, étaient tous des larves. On n'a rencontré aucun individu adulte vivant.

III. *Rhône*. — M. Duclaux, chargé de présider au traitement de la tache de Villié-Morgon, rend compte de cette opération dans les termes suivants :

Les vignes sont plantées en lignes, espacées de 70 centimètres l'une de l'autre dans le rang. Il y a deux ceps par mètre carré, soit 20 000 pieds environ à l'hectare. La profondeur moyenne du sol est d'à peu près 70 ou 80 centimètres. Les doses de sulfocarbonate employé par chaque cep ont atteint un maximum de 33 grammes, soit 660 kilogrammes à l'hectare. Voyant les vignes, même jeunes, résister à ces doses, on s'en est rapproché autant que possible et l'on a adopté, comme terme moyen, 30 grammes par cep, étendus dans 20 à 25 litres d'eau.

On s'est assuré, par une observation soigneuse, que les ceps traités avec cette quantité de liquide étaient complétement débarrassés de leur parasite. Au moment du traite-

ment préparatoire, la terre était très-saturée d'eau; il est tombé une pluie abondante deux jours après et la pénétration de l'insecticide a dû être aussi parfaite que possible. Enfin, circonstance à noter, la période pluvieuse, pendant laquelle a eu lieu le traitement, a été suivie d'une période relativement sèche où la terre a eu le temps de se ressuyer; ces conditions sont les plus favorables. M. Duclaux est porté à croire que, si la plus grande partie des Phylloxeras est détruite par le sulfocarbonate en solution, ceux qui ont été protégés par des effets capillaires contre la pénétration du liquide, en effet difficile dans certaines conditions, périssent par le sulfure de carbone en vapeur, provenant de la décomposition du sulfocarbonate, qui se produit mieux dans un sol un peu ressuyé.

Quoi qu'il en soit, au bout de neuf jours, on n'a plus trouvé d'insectes vivants sur des racines même très-profondes, et très-certainement envahies avant le traitement. On a seulement trouvé sur des racines superficielles des renflements à l'extrémité des radicelles, chacun avec l'insecte qui l'avait produit. La production de ces nodosités paraissait postérieure au traitement, et comme il y en avait un assez grand nombre, toutes à peu près du même âge et du même degré de grosseur, M. Duclaux en conclut que, dans une vigne atteinte, les insectes ne restent pas stationnaires sur les ceps où ils sont nés et où ils pourraient trouver leur nourriture, mais qu'entre ceps voisins il y a échange de parasites. Il est donc utile de pousser activement, jusqu'à son terme, tout traitement commencé.

IV. *Saône-et-Loire.* — M. Rommier, ayant à diriger une opération effectuée à Mancey, dans le département de Saône-et-Loire, en rend compte de la manière suivante :

Les parcelles atteintes sont irrégulières de forme et d'élévation. Heureusement, beaucoup d'entre elles sont plantées en ligne dans le sens horizontal, ce qui a permis d'établir, entre chaque rangée de ceps, des rigoles qui retiennent le

liquide à la place où on le verse, sans le laisser s'écouler dans les rigoles inférieures. On a été obligé d'adopter ce mode de traitement au lieu de la disposition en damier, devenue impraticable avec une pente de 25 centimètres par mètre. Pour établir des cuvettes horizontales d'un mètre carré, il eût fallu déraciner les souches d'un côté.

Le sol des vignes de Mancey, qui est de nature argilo-calcaire, possède une assez grande profondeur. Il est très-perméable et se mouille et se dessèche avec la plus grande facilité. Le Phylloxera s'y propage rapidement; on en trouve des quantités considérables sur toutes les racines; le mal présente donc une grande intensité.

Le Phylloxera n'attaque pas la vigne à Mancey de la même manière que dans le midi ou dans l'ouest de la France. Il se tient, de préférence, sur les racines petites et grosses, et il est très-rare qu'on l'observe sur les radicelles; les nodosités sont peu nombreuses. Faut-il attribuer cette différence dans les mœurs de l'insecte aux nombreux cas de jaunisse que l'on remarque dans les vignobles? Comme cette maladie, probablement causée par un Champignon, s'attaque aux extrémités des radicelles, elle peut en éloigner le Phylloxera, et supprimer ainsi les premières phases de l'apparition du mal.

Les souches sont plantées horizontalement, à la profondeur de $0^m,30$. Le pivot de la racine reste toujours incliné, mais quelques racines moyennes s'en détachent et pénètrent à $0^m,50$ ou même à 1 mètre.

Les couches distantes de $0^m,80$ occupent $0^m,64$ de surface chacune, soit 16000 ceps environ à l'hectare. On a divisé l'intervalle compris entre chaque souche en deux rigoles de $0^m,30$ de largeur, tracées dans le sens horizontal. Chaque souche a reçu 35 centimètres cubes de sulfocarbonate de potassium (à 19 pour 100 de sulfure de carbone) et 20 litres d'eau, c'est-à-dire $54^{cc},6$ de sulfocarbonate et 32 litres d'eau par mètre carré.

Dès le quatrième jour, on a pu montrer aux vignerons les Phylloxeras morts sur les racines des vignes traitées.

Les vignes de Mancey, au bout d'un mois, étaient en bon état : le remède avait agi efficacement; il avait détruit la presque totalité des insectes sans faire périr aucune souche.

Les dispositions locales peu favorables ont causé une dépense considérable pour élever l'eau à la hauteur nécessaire. Cette difficulté a été vaincue par les soins de M. Arnould Thenard.

Mon excellent confrère, M. Paul Thenard, qui a suivi cette opération avec le plus vif intérêt et les soins les plus assidus, considère leur résultat comme décisif. A son avis, le succès obtenu par l'emploi des sulfocarbonates a été complet. L'opinion d'un juge aussi compétent dispense d'en examiner d'autres.

V. *Hérault*. — Après ces indications, fournies par des localités dans lesquelles le Phylloxera ne s'est pas encore établi d'une manière générale, on va résumer quelques-unes des appréciations dont le traitement par les sulfocarbonates a été l'objet dans des pays complétement infestés.

Voici les résultats obtenus par M. Henri Marès :

« En ce qui touche l'emploi des sulfocarbonates, je puis vous dire, après ma récente visite à nos carrés de Las Sorrès, qu'il n'y a rien à en dire de mauvais; tout au contraire, les carrés aux sulfocarbonates sont tous plus verts que leurs témoins. Nous avons trouvé sur ces derniers des Phylloxeras; sur les carrés sulfocarbonatés nous en trouvions ou moins, ou même pas du tout. Ces résultats, qui n'étaient pas encore bien apparents il y a une quinzaine de jours, le deviennent davantage à mesure que l'été a aggravé la situation des vignes phylloxérées. Chez moi, à Launac, j'observe des résultats analogues. Partout je trouve une différence en faveur des carrés sulfocarbonatés; cela m'a paru tellement évident, que depuis dix jours j'ai fait de nouvelles expériences avec les sulfocarbo-

nates, qui me donnent de bons résultats quant à l'insecte et quant à la vigne.

» J'ai fait absorber 1 *litre* de sulfocarbonate de potassium *par* 100 *litres* de marc de soude pulvérisé; ce mélange se fait parfaitement en fort peu de temps et d'une manière homogène; le marc de soude, qui est naturellement bleu gris, passe au fauve terreux à mesure qu'il se pénètre de sulfocarbonate. On déchausse les ceps à traiter, et l'on met à leur pied 2 litres de marc de soude ainsi préparé; on recouvre, et ensuite on répand sur les intervalles que n'a pu atteindre le déchaussement 2 litres de marc de soude; on les enterre par un labour. J'ai traité 25 souches avec 1 litre de sulfocarbonate, c'est-à-dire 40 grammes par souche. Après cinq jours, j'ai trouvé les Phylloxeras morts ou en train de mourir, ils étaient devenus bruns; quant à la vigne, elle a conservé une excellente végétation; s'il avait plu dans l'intervalle, l'effet eût été plus complet encore sur l'insecte. »

Var. — On écrit de Toulon à M. Dupuy de Lôme :

« Nous avons appliqué le sulfocarbonate chez vous, sur les vignes déjà atteintes du mal l'année dernière. Celles qui étaient peu atteintes ont repris de la vigueur; mais il a été inefficace, jusqu'ici, sur celles qui étaient déjà *bien malades*.

» Chez moi j'ai appliqué le remède à des vignes malades très-vieilles. Or ces vignes sont cette année plus fraîches et plus fortes que leurs voisines qui n'ont pas été traitées. »

Conclusion des épreuves précédentes.

Il résulte de cet ensemble d'épreuves que le sulfocarbonate de potassium possède les propriétés suivantes :

Employé à raison de 20 à 80 centimètres cubes par cep, selon leur âge et la profondeur du sol :

1° Il ne produit sur la vigne aucun effet fâcheux; au contraire, il en ranime la végétation.

2° Il détermine, dans la quinzaine, la destruction de tous les Phylloxeras ou de presque tous.

3° Cependant, même dans les opérations les mieux dirigées, quelques œufs peuvent être épargnés, quelques rares Phylloxeras peuvent résister : les uns pondus vers le terme de l'activité de la dissolution toxique; les autres, abrités par les effets capillaires de quelque fissure du sol ou des racines, retenant autour d'eux une bulle d'air et les préservant du contact du liquide.

4° L'action toxique du sulfocarbonate de potassium étant passagère, les Phylloxeras provenant des œufs épargnés, les mères qui ont résisté ou les jeunes émigrants fournis par les ceps du voisinage peuvent recommencer l'invasion.

5° L'emploi du sulfocarbonate ramène donc le cep au point où il en était quand les premiers Phylloxeras s'y sont établis. Un second traitement sera donc toujours nécessaire et devra être placé au commencement de l'hiver ou au commencement du printemps, c'est-à-dire à l'époque où les œufs sont tous éclos ou ne sont pas encore pondus.

6° Ces traitements dussent-ils être répétés plus souvent, l'emploi des sulfocarbonates place la vigne dans un état de tolérance pour le Phylloxera qui lui permet de résister, de vivre et de porter fruits, d'accomplir, en un mot, tous les actes de son existence normale.

7° Si l'action du sulfocarbonate de potassium est passagère à l'égard du Phylloxera, elle est permanente à l'égard de la vigne. Le système radiculaire dont il détermine la formation rapide se conserve et traverse l'hiver sans en souffrir. M. Mouillefert a vu ce nouveau chevelu reparaître et ranimer les plus vieux ceps et les plus gravement atteints par le Phylloxera.

Ces conditions suffisamment établies, il devenait nécessaire de connaître mieux les propriétés des sulfocarbo-

nates et de préciser leurs rapports avec les principaux agents chimiques, et spécialement avec l'air, l'eau et les terres. C'est ainsi que j'ai été conduit à entreprendre les études qui vont être exposées.

§ X. — *Action des acides sur les sulfocarbonates alcalins.*

L'action des acides sur les sulfocarbonates donne naissance, moyennant certaines précautions, à l'apparition de l'huile connue sous le nom d'huile de Zeise, composé à équivalents égaux de sulfure de carbone et d'acide sulfhydrique. Cette huile, ou plutôt cet acide, est très-instable et se convertit bientôt en sulfure de carbone et en gaz sulfhydrique.

Si l'on verse de l'acide chlorhydrique dans une solution de sulfocarbonate, l'huile se sépare moins bien que si l'on fait l'inverse. Le mieux est donc de placer dans un vase de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, de refroidir le liquide en entourant le vase de glace et d'y verser le sulfocarbonate peu à peu, en ayant soin de laisser la liqueur acide. Mais mon but n'était pas d'étudier cet acide; j'avais surtout à m'occuper des produits secondaires de sa décomposition.

Lorsqu'on verse un acide énergique, minéral ou organique, dans une dissolution de sulfocarbonate de potassium, de sodium, etc., l'acide de Zeise se détruisant à mesure qu'il se sépare, il se dégage du gaz sulfhydrique : le sulfure de carbone est mis en liberté et il reste un sel de l'acide employé.

L'acide carbonique produit lui-même cette décomposition avec tant de facilité, qu'il avait paru d'abord assez naturel de lui attribuer le rôle principal dans les réactions qui devaient s'accomplir sous terre, lorsqu'on appliquerait les sulfocarbonates à la destruction des Phylloxeras. Nous ver-

rons plus loin que les choses se passent souvent de la sorte, en effet, mais pas toujours, cependant, quant à la décomposition du sel. A l'égard de la manière d'agir du sulfure de carbone comme poison, elle ne paraît pas non plus tout à fait conforme aux premières prévisions, et ce n'est pas toujours sous forme de gaz répandu dans l'atmosphère souterraine qu'il semble intervenir.

Pour le moment, bornons-nous à constater que l'acide carbonique décompose les sulfocarbonates en dissolution étendue, en dissolution concentrée et même à l'état solide, et que, dans tous les cas, les produits définitifs sont des bicarbonates, du gaz sulfhydrique et du sulfure de carbone.

Le gaz sulfhydrique lui-même décompose les sulfocarbonates. Il donne naissance à des sulfhydrates de sulfure et à du sulfure de carbone. Il s'ensuit que, pendant l'action de l'acide carbonique, il y a un moment où l'acide sulfhydrique, formé aux dépens d'une partie du sel, contribue à la décomposition de l'autre. D'autre part, le sulfure de carbone, à son tour, décompose les sulfhydrates de sulfure et en dégage l'acide sulfhydrique. On peut donc, à volonté, décomposer les sulfocarbonates par l'acide sulfhydrique et les sulfhydrates par le sulfure de carbone. Tout dépend des masses en présence.

L'acide borique déplace également le sulfure de carbone et donne aussi naissance à un borate avec dégagement d'acide sulfhydrique; mais l'action de l'acide silicique m'a paru nulle, même en opérant avec la silice en gelée.

§ XI. — *Action de l'eau sur les sulfocarbonates alcalins.*

La facilité avec laquelle on décompose les sulfocarbonates par les acides même les plus faibles conduisait naturellement à penser que l'action de l'eau seule serait capable de déplacer le sulfure de carbone et d'opérer la dissociation du sel.

Une solution de sulfocarbonate de potassium [1] au $\frac{1}{100}$ dans l'eau ordinaire est décomposée après deux jours en partie au moins. La teinte est moins orangée; elle a viré au jaune. Elle donne un précipité brun avec les sels de plomb, et non le précipité rouge caractéristique.

Une solution du même sulfocarbonate au $\frac{1}{10000}$ avait perdu, au bout de quatre heures, la propriété de donner à la dissolution ammoniacale de nickel la teinte groseille caractéristique de la présence des sulfocarbonates. La liqueur prenait une teinte jaune, et l'odeur du sulfure de carbone libre était très-nettement perçue.

Pour étudier avec le détail nécessaire cette réaction délicate, on s'est assuré d'abord que la présence des sulfocarbonates pouvait être décelée par les solutions ammoniacales de cuivre et de nickel, par l'acétate de plomb et par le plombite de soude. Voici les effets obtenus avec ces quatre réactifs, en mêlant dans des tubes à expériences 1 volume du réactif avec 3 ou 4 volumes de la dissolution de sulfocarbonate :

Effets obtenus avec une solution de sulfocarbonate de potassium au $\frac{1}{10000}$ dans l'eau de Seine.

	Immédiatement.	Après douze heures.
Solution ammoniacale de cuivre...	Teinte brune.	Teinte brune.
» ammoniacale de nickel...	» groseille.	» jaune.
» d'acétate de plomb......	» orangée.	» jaune.
» de plombite de soude....	» rouge brun.	» brune.

On a remplacé l'eau de Seine par de l'eau distillée, afin d'écarter les effets présumés des sels, et en particulier celle des sels calcaires qui s'y trouvent, et en vue de reconnaître l'action due à la quantité d'eau, dans des dissolutions récentes.

---

[1] Le sulfocarbonate employé était concentré et renfermait 17,5 p. 100 de sulfure de carbone. On s'est servi du même produit pour toutes les expériences décrites dans cette section.

Teintes obtenues avec des solutions de sulfocarbonate de potassium dans l'eau distillée.

	$\frac{1}{20000}$	$\frac{1}{30000}$	$\frac{1}{40000}$	$\frac{1}{50000}$	$\frac{1}{60000}$
Solution de cuivre ammoniacale......	brune.	brune.	brune.	brune.	brune.
» de nickel ammoniacale.......	groseille.	groseille.	groseille.	groseille.	groseille.
» d'acétate de plomb..........	rougeâtre.	brune.	brune.	brune.	brune.
» de plombite de soude........	rougeâtre.	brune.	brune.	brune.	brune.

	$\frac{1}{70000}$	$\frac{1}{80000}$	$\frac{1}{90000}$	$\frac{1}{100000}$	$\frac{1}{150000}$
Solution de cuivre ammoniacale......	»	»	»	»	»
» de nickel ammoniacale.......	groseille faible.	groseille faible.	»	»	»
» d'acétate de plomb.........	brun faible.	brun faible.	brun faible.	»	»
» de plombite de soude........	brune.	brune.	brune.	brun sensible.	brun sensible dans le sens de l'axe du tube.

Jusqu'au $\frac{1}{80000}$ la solution de sulfocarbonate se conserve donc; les réactions qui se manifestent au delà de cette limite semblent appartenir au sulfure de potassium et surtout au sulfure de carbone libre, ce qui est le cas de la réaction du plombite de soude.

L'eau de la Seine, prise au pont de la Tournelle, employée au $\frac{1}{1000000}$, ne produit pas la décomposition immédiate du sulfocarbonate.

L'eau des puits de Paris, même à $\frac{1}{500000}$, détermine au contraire cette décomposition.

Il était important de reconnaître les effets du temps sur la marche de ces décompositions, ce qui a conduit à effectuer les expériences suivantes sur une dissolution de sulfocarbonate de potassium à $\frac{1}{10000}$:

	Après 1 heure.	Après 2 heures.	Après 12 heures.
Eau distillée.......	Pas de décomposit.	Décomposit. partielle.	Dissolut. limpide.
Eau de la Dhuys...	Id.	Décomposition totale.	Dissolut. trouble.
Eau de la Seine....	Id.	Id.	Dissolut. trouble
			Après $0^h,30$.
Eau de puits......	Décomposit. totale.	Id.	Dissolut. trouble plus prononcée.

Ces faits constatés, diverses questions se présentaient et devaient être résolues :

1° Étant reconnu que la dissolution étendue de sulfocarbonate se détruit spontanément, que devient le sulfure de carbone?

2° La décomposition du sel, quand elle a lieu, est-elle due à l'action de l'eau seule, à celle de l'acide carbonique qu'elle tient en dissolution ou à celle de l'air, et par conséquent de l'oxygène qu'elle contient aussi?

On a préparé une dissolution de sulfocarbonate au $\frac{1}{10000}$; après quelques heures, on l'a versée dans le ballon A (*fig.* 4), plongé dans un bain maintenu à 45 ou 50 degrés.

Au moyen de l'aspirateur D on a déterminé l'arrivée d'un courant d'air passant à travers la dissolution de sulfocarbonate et de là dans un ballon B contenant une dissolution d'acétate de plomb, puis dans un tube à boules C renfermant une dissolution alcoolique de plombite de soude.

L'hydrogène sulfuré et les gouttelettes de dissolution mécaniquement entraînées sont arrêtés par le liquide du ballon B. Néanmoins le courant d'air qui traverse le ballon A, chauffé à 45 degrés, détermine bientôt, en passant dans le plombite de soude, l'apparition caractéristique de la teinte brune, qui ne peut signaler en pareil cas autre chose que la présence du sulfure de carbone.

Si l'expérience est effectuée avec une dissolution récente, la teinte produite est si faible qu'on ne peut pas mettre en doute la décomposition qui avait eu lieu dans la première dissolution et la mise en liberté du sulfure de carbone, qui en est la conséquence.

Cependant le résultat de cette épreuve était trop important pour laisser la moindre prise au doute. On l'a donc variée de la manière suivante :

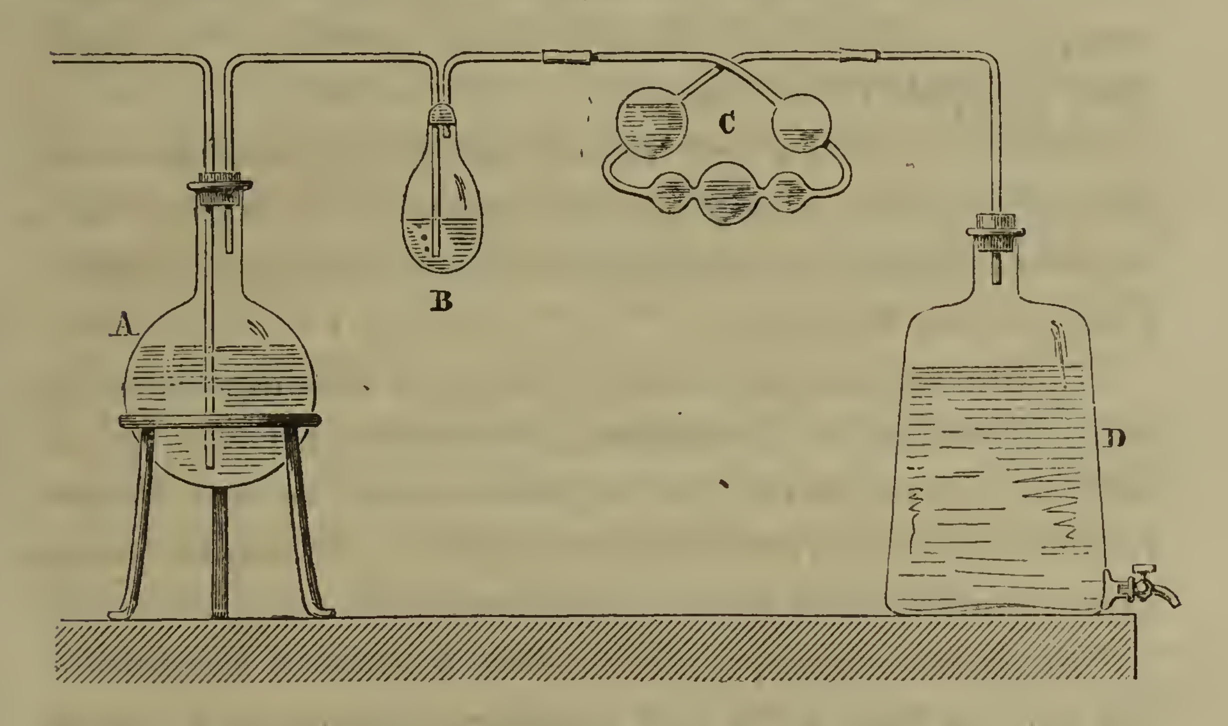
On a mis dans le ballon A (*fig.* 4) 2 litres d'une dissolution de sulfocarbonate au $\frac{1}{1000}$, préparée depuis quinze heures avec l'eau de la Dhuys. On a fait passer, au moyen de l'aspirateur, 4 litres d'air, et l'apparition de la teinte brune dans le plombite de soude a permis d'en conclure la présence du sulfure de carbone libre.

Cela bien établi, on a mis dans le ballon 2 litres d'une solution au $\frac{1}{1000}$ de sulfocarbonate de potassium dans l'eau distillée, et l'on y a fait passer immédiatement 4 litres d'air au moyen de l'aspirateur. Le plombite de soude ne s'est pas coloré. Il n'y avait donc pas encore de sulfure de carbone libre.

Mais, après une heure et demie, on a dirigé de nouveau 4 litres d'air dans le même ballon, et la teinte brune qui

s'est développée dans le plombite de soude a démontré, à la fois, que la décomposition du sel s'était opérée, ainsi que les réactifs colorés l'avaient fait voir dans les expériences antérieures, et de plus qu'il y avait du sulfure de carbone mis en liberté.

Fig. 4.



Les dissolutions de sulfocarbonate de potassium dans les eaux de la Dhuys, de Seine et de puits de Paris, se troublent après quelques heures, tandis que dans l'eau distillée elles restent limpides, quoique le sel soit décomposé. On était en droit d'en conclure qu'il s'était formé du carbonate de chaux.

En effet, le dépôt produit dans les eaux contenant des sels calcaires ayant été recueilli et lavé, on en a déterminé la dissolution par l'acide chlorhydrique. Elle s'est opérée avec effervescence; le gaz dégagé troublait abondamment l'eau de chaux; la liqueur limpide restant après la réaction offrait toutes les réactions des sels calcaires.

Lorsque l'eau qui a servi à dissoudre les sulfocarbonates alcalins contient à la fois des sels de chaux et de l'acide carbonique, la décomposition qui s'effectue produit donc des carbonates alcalins et par suite du carbonate de chaux.

Ces résultats sont confirmés par les expériences suivantes :

Si l'on dissout le sulfocarbonate de potassium dans de l'eau distillée soumise à une ébullition d'une heure et refroidie en vase clos, la dissolution au $\frac{1}{10000}$ qui, au bout de deux heures, donne des signes non équivoques de décomposition dans l'eau distillée non bouillie, n'en manifeste qu'après trois heures.

D'autre part, si à une dissolution de sulfocarbonate de potassium, dans l'eau distillée ordinaire, on ajoute de la soude caustique, la décomposition ne se manifeste qu'au bout de cinq heures.

L'acide carbonique favorise donc la décomposition du sulfocarbonate en dissolution, ce qui pouvait être prévu, mais sa neutralisation ne la prévient pas, ce que l'expérience seule pouvait nous apprendre. D'autres causes interviennent donc dans le phénomène.

Ces causes pouvant être recherchées dans la présence des sels ou dans celle de l'oxygène appartenant à l'air de l'eau, il convient d'examiner l'influence que ces corps peuvent exercer avant de faire intervenir la dissociation, quoiqu'un sel aussi peu stable qu'un sulfocarbonate puisse être assurément décomposé par l'eau seule ; mais, avant de recourir à cette interprétation, il est indispensable de faire la part des forces plus actives.

§ XII. — *Action de l'oxygène et de l'air sur les sulfocarbonates.*

On met 5 centimètres cubes d'une solution de sulfocarbonate de potassium au $\frac{1}{100}$ dans un flacon de 250 centimètres cubes plein d'oxygène.

Au bout de trois heures, la teinte de la solution est passée de l'orangé au jaune.

En approchant une allumette enflammée de l'orifice du

flacon, une explosion a lieu, provenant du mélange de l'excès d'oxygène et de la vapeur de sulfure de carbone.

Le sulfocarbonate s'est donc comporté comme un simple mélange de sulfure de carbone et de monosulfure de potassium, le premier devenant libre et le second donnant naissance à des équivalents égaux de potasse et de bisulfure de potassium $2KS + O = KO + KS^2$.

Voilà pourquoi, dans un flacon de dissolution d'un sulfocarbonate en vidange, on voit toujours la couche de liquide qui mouille les parois de la partie libre prendre une teinte jaune, tandis qu'il se fait un vide partiel dans le vase, comme l'indique la rentrée brusque de l'air lorsqu'on vient à l'ouvrir.

Il serait donc imprudent d'approcher une chandelle allumée d'une tourie de sulfocarbonate en vidange. Quoique le liquide ne soit aucunement inflammable, il pourrait se produire une explosion par suite du mélange de la vapeur de sulfure de carbone et de l'air. Cependant, si la tourie est restée au repos pendant quelques heures, l'air aura perdu tout son oxygène et le danger sera éloigné.

En effet, les sulfocarbonates alcalins agissent comme les sulfures alcalins employés autrefois pour analyser l'air. Seulement, ils abandonnent du sulfure de carbone, qui reste en partie dissous et qui peut en partie, au moins, se dégager en vapeur.

Les dissolutions de sulfocarbonates alcalins, de même que les dissolutions des sulfures alcalins, exercent sur l'oxygène ou sur l'air une action rapide. Si l'on promène sur une assiette blanche un tampon mouillé de sulfocarbonate de potassium, elle prend une teinte orangée. A l'air, cette teinte passe en quelques heures au jaune et celle-ci disparaît elle-même plus tard à son tour, à mesure que le sulfocarbonate se change en sulfure et le sulfure en hyposulfite.

Si l'on a fait usage d'un tampon de coton pour humecter

l'assiette, on observe bientôt que l'action de l'air est relativement lente sur l'assiette, très-rapide au contraire sur le coton. Le passage de l'orangé au jaune s'effectue en quelques instants et la teinte jaune passe elle-même à l'état incolore en quelques heures.

Une mèche de coton blanc trempée dans le sulfocarbonate au $\frac{1}{100}$, puis débarrassée par expression de l'excès de liquide, reproduit exactement les mêmes phénomènes.

Une bande de papier joseph, trempée dans la même solution et ramenée à l'air, perd en quelques secondes sa nuance orangée, passe au jaune et se décolore bientôt. Si, à divers moments, on jette des bandes ainsi préparées dans l'eau pure, la dissolution de nickel ammoniacal permet de saisir le moment précis où le sulfocarbonate a disparu.

Il ne faut donc pas s'étonner si, quand on filtre une dissolution de sulfocarbonate alcalin, le liquide qui s'écoule répand l'odeur plus accentuée du sulfure de carbone et si le filtre qui reste mouillé dans l'entonnoir présente bientôt des places encore orangées dans les plis, jaunes sur les plats et incolores sur les arêtes, donnant ainsi, à la fois, la preuve de l'action successive de l'air et l'indice de sa nature.

Il résulte de ces expériences que l'action de l'oxygène et celle de l'air sur les sulfocarbonates alcalins sont profondes et rapides; qu'ils agissent sur le sulfure métallique comme s'il était seul et qu'ils mettent le sulfure de carbone en liberté.

Il en résulte encore que, sous l'influence des corps poreux, l'action de l'oxygène et celle de l'air sont considérablement accélérées.

Pour se rendre compte de l'énergie avec laquelle les corps poreux déterminent l'oxydation des sulfocarbonates, il suffit de considérer ce qui se passe lorsqu'on met en contact à la fois l'air, le sulfocarbonate dissous et l'éponge de platine.

Si l'on dispose dans un entonnoir de l'éponge de platine récemment calcinée, qu'on humecte celle-ci de quelques gouttes de dissolution de sulfocarbonate au $\frac{1}{100}$, qu'on verse par-dessus de l'eau distillée pour entraîner le produit, la liqueur qui tombera dans l'éprouvette ne renfermera pas trace de sulfocarbonate. L'expérience n'aura duré pourtant que quelques secondes.

Tous les corps poreux produisent des phénomènes analogues; mais il a paru surtout nécessaire de se rendre compte de l'action du noir animal, qu'on était tenté naturellement de choisir comme excipient pour les sulfocarbonates agricoles.

Toutefois, pour démêler ce qui pouvait être attribué au charbon et ce qui pouvait dépendre de la présence des phosphates comme excipients du charbon, dans le noir animal, on a examiné d'abord l'action du noir de fumée.

Si l'on mêle du noir de fumée avec le double de son poids de sulfocarbonate de potassium à 40 degrés et qu'on place ce mélange sur une assiette, au bout d'un quart d'heure, celle-ci est brûlante. Le mélange exhale de la vapeur d'eau et du sulfure de carbone.

Lorsque l'action semble terminée, si on délaye le produit dans l'eau distillée et qu'on filtre, la liqueur de lavage est incolore; elle ne contient que de l'hyposulfite et du carbonate de potasse. Une portion du sulfure de carbone semblerait donc avoir été brûlée; mais on verra plus loin que les sulfocarbonates de potassium du commerce contiennent toujours des quantités plus ou moins notables de bicarbonate de potasse.

Si l'on opère avec le noir animal, dans les mêmes proportions, c'est-à-dire une partie en poids de noir pour deux de sulfocarbonate concentré, le mélange s'échauffe aussi, mais moins qu'avec le noir de fumée. La pâte traitée par l'eau fournit aussi une dissolution incolore qui ne contient que du phosphate et de l'hyposulfite de potasse. La

présence du phosphate provient de l'action du carbonate de potasse préexistant toujours dans les sulfocarbonates du commerce et à la double décomposition qui s'opère entre lui et le phosphate de chaux.

La présence du carbonate de potasse dans les produits ou les réactions des deux expériences précédentes paraissait due à l'impureté des sulfocarbonates employés. On était peu disposé à l'attribuer à la combustion, à basse température, du sulfure de carbone; cependant ce point devait être éclairci, car la destruction, même partielle, de ce produit essentiel eût été un incident qu'on ne pouvait pas négliger.

On a été conduit, par tout ce qui précède, à examiner plus attentivement ce qui se passe dans une terre arable imprégnée d'eau tenant du sulfocarbonate en dissolution et soumise à l'action d'un courant d'air.

Dans le tube A (*fig.* 5), élargi par le bas, on a mis des cailloux dans la partie inférieure large et par-dessus de la terre de jardin imprégnée de sulfocarbonate et divisée par des fragments de porcelaine. L'aspirateur D déterminait le passage de l'air à travers l'appareil et l'obligeait à traverser le ballon B, contenant de l'acétate de plomb liquide, et le tube à boules C, renfermant une solution alcoolique de plombite de soude.

Après quelques secondes, le plombite de soude avait pris une teinte jaune; après le passage de 2 litres d'air, il était noir. Quant à l'acétate de plomb, il n'avait pas changé d'aspect.

Lorsque le sulfocarbonate, répandu dans le sol, se trouve en rapport avec l'air en mouvement, il se dégage donc du sulfure de carbone en abondance et point d'hydrogène sulfuré.

C'est donc à l'oxydation du sulfure qu'il convient d'attribuer surtout la décomposition du sel et la libération du sulfure de carbone. La présence et l'intervention de l'acide

carbonique ne sont donc pas nécessaires pour produire ce résultat, auquel ils contribuent cependant, quand ils peuvent intervenir.

Mais le sulfure de carbone ainsi libéré résiste-t-il aux causes destructives en présence desquelles il se trouve?

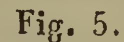
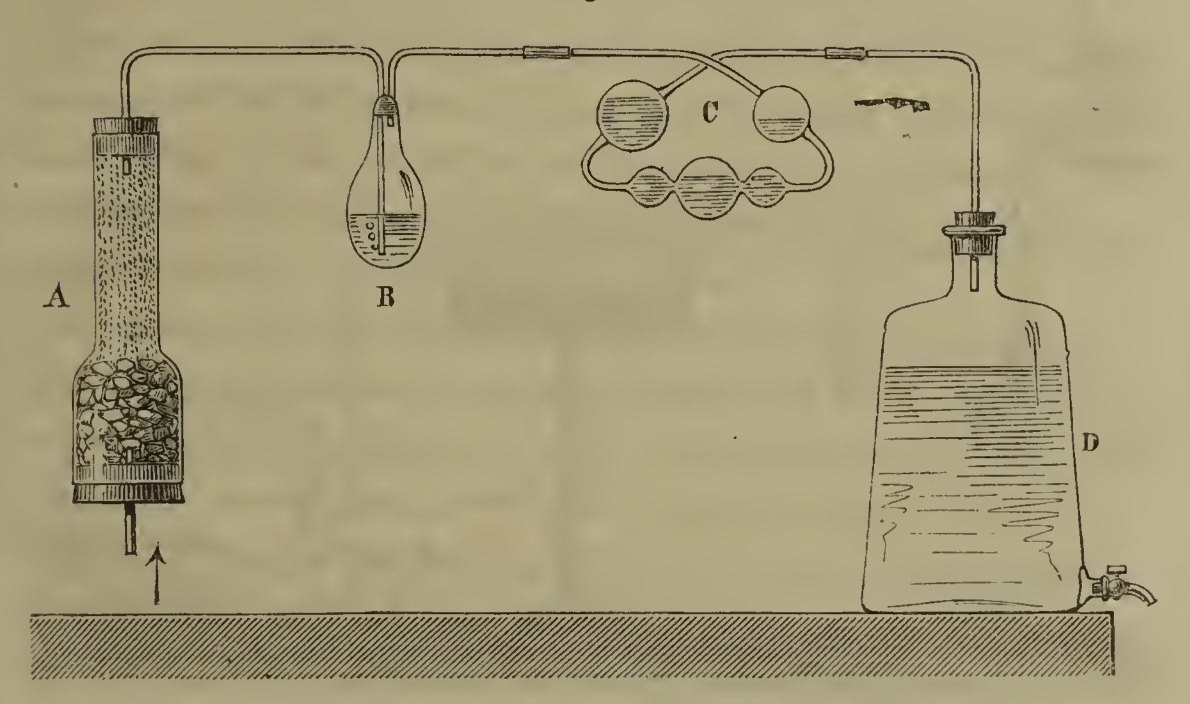


Fig. 5.



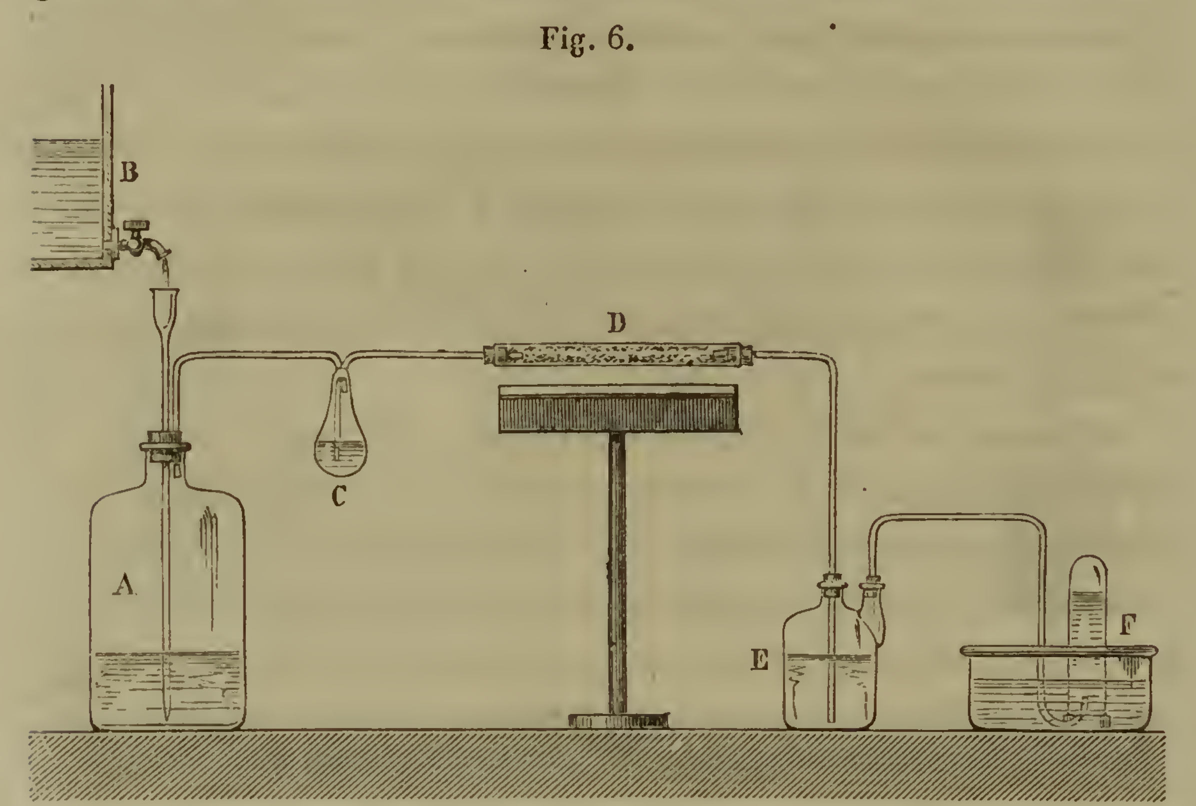
C'est une question qui mérite un sérieux examen. L'expérience précédente démontre bien, en effet, que le sulfure de carbone se répand dans l'air ambiant en quantité considérable, mais elle laisse douter si aucune partie de sa vapeur n'a pas été brûlée par l'oxygène de cet air.

Pour mettre les résultats qui se rattachent à cette question délicate en pleine évidence, on a disposé un appareil formé d'un tube horizontal D (*fig.* 6) susceptible d'être chauffé, d'un flacon C contenant du sulfure de carbone, communiquant, d'une part, avec un flacon à déplacement A, recevant l'eau d'un réservoir B par un tube droit et, de l'autre, avec le tube horizontal de celui-ci. A l'extrémité opposée se trouve un flacon laveur E, contenant du chlorure de baryum ammoniacal. Après l'avoir traversé, les gaz se rendent dans une éprouvette destinée à les recueillir.

Dans une première expérience, on a mis de l'éponge de platine dans le tube horizontal et l'on a fait passer à froid le courant d'air au moyen de l'aspirateur.

Dans une seconde épreuve, on a porté le tube à 100 degrés.

Fig. 6.



Dans la troisième, on a porté le tube au rouge sombre.

Enfin, on a remplacé l'éponge de platine par de la terre prise dans les vignes des environs de Paris.

Il résulte de ces quatre expériences que, soit à froid, soit à 100 degrés, le sulfure de carbone n'est pas brûlé par l'air en présence de la terre arable ou même de l'éponge de platine; au rouge sombre, au contraire, il est brûlé partiellement dans les deux cas.

L'expérience a été réglée de manière à faire passer dans le tube 1 volume de vapeur de sulfure de carbone et 6 volumes d'air.

Au rouge sombre, une flamme bleue qui parcourt le tube indique la combustion du sulfure de carbone. La solution de baryte se trouble rapidement, et il s'y forme un précipité blanc riche de carbonate.

A froid, rien de pareil ne se manifeste; il n'y a ni flamme ni précipité. L'air recueilli dans les éprouvettes exhale l'odeur du sulfure de carbone.

§ XIII. — *Action toxique de l'air en contact avec les sulfocarbonates alcalins.*

De ces diverses expériences il résulte que si le sulfocarbonate, en présence de l'air et des terres humides, est décomposé en hyposulfite et en sulfure de carbone, ce dernier corps résiste, se mêle à l'air sous forme de vapeur ou bien reste en dissolution dans l'eau.

Il ne suffisait pas d'avoir rendu certain ce dégagement de sulfure de carbone en vapeur dans les terres poreuses imprégnées de sulfocarbonate, il était nécessaire, avant d'étudier les résultats qu'il peut fournir lorsqu'il est dissous par l'eau, d'en mettre en évidence les effets toxiques pour le Phylloxera, sous cette forme.

Voici en quels termes M. M. Girard rend compte des expériences que je lui avais demandées sur ce sujet :

« J'ai cherché, selon vos indications, à faire, avec toute la précision désirable, les expériences que vous demandiez, pour constater l'effet toxique des *seuls* produits gazeux dégagés du sulfocarbonate.

» Dans trois flacons de capacités différentes, 1 litre, $\frac{1}{2}$ litre, $\frac{1}{4}$ de litre, le sulfocarbonate de potassium liquide marquant 34 degrés a été placé au fond, imbibant des fragments de brique; au-dessus étaient un fort papier et de petits supports, afin que les racines phylloxérées ne fussent en contact par aucun point avec le liquide, et qu'il n'y eût aucune pénétration du liquide par absorption : les insectes ne pouvaient donc recevoir que l'action des gaz, sulfure de carbone ou acide sulfhydrique mêlés à l'air.

» Comme contrôle, trois flacons de même capacité, légèrement humectés d'eau à l'intérieur, contenaient aussi

des racines phylloxérées. Les deux séries d'appareils furent maintenues dans l'obscurité, afin de se placer, sous ce rapport, dans des conditions identiques à ce qui se passe sous terre.

» Au bout de vingt-quatre heures, presque tous les insectes étaient morts, dans les flacons à sulfocarbonate, à l'exception de quelques petites larves non pondeuses et des œufs restés pleins et d'un beau jaune. Dans les flacons de contrôle, quelques sujets morts, peu nombreux.

» Au bout de deux jours, *tous* les insectes gros et petits sont morts, dans les flacons à sulfocarbonate, ainsi que la plupart des œufs, qui sont ou ternis ou plissés; quelques œufs, cependant, sont encore vivants et d'un beau jaune, probablement les œufs pondus par des mères qui mouraient empoisonnées. Dans les flacons de contrôle, la plus grande partie des Phylloxeras est toujours vivante.

» Au bout de quatre jours, mort complète des œufs dans les flacons à sulfocarbonate; ils sont aplatis ou complétement troubles dans tous les flacons. Dans les trois flacons de contrôle, presque tous les insectes sont vivants et les œufs en parfait état. »

Il n'est pas nécessaire d'insister sur la portée pratique de ces intéressantes expériences. Elles nous apprennent que les Phylloxeras arrivés au degré de développement qui les rend propres à pondre sont les premiers frappés. Les jeunes ou les larves résistent plus longtemps. Les œufs périssent ensuite, mais les œufs qui ont quelques jours de ponte, dans lesquels l'évolution est plus ou moins avancée, sont les plus sensibles à l'action des vapeurs; les œufs récemment pondus, dans lesquels l'embryon n'est pas encore formé, résistent davantage et sont tués les derniers.

Tel est, en effet, l'ordre selon lequel on a vu les Phylloxeras succomber dans les expériences accomplies sur le terrain et dans les vignes de grande culture.

§ XIV. — *Action de l'eau sur le sulfure de carbone; effets produits par la solution aqueuse.*

On était conduit, d'après tout ce qui précède, à examiner attentivement l'action de l'eau sur le sulfure de carbone. Sans donner une valeur absolue à l'expression qui assigne comme caractère au sulfure de carbone une véritable insolubilité dans l'eau, on est généralement porté à croire qu'il se rapproche des huiles sous ce rapport.

Cependant, le sulfure de carbone est soluble dans l'eau et se rapproche plutôt de l'acide carbonique quant à sa solubilité dans ce liquide.

On a longtemps agité dans un flacon de l'eau à 13° C. et du sulfure de carbone et, après un repos suffisant pour amener une séparation complète des deux liquides, on a pris 678 centimètres cubes d'eau qui ont fourni $1^{gr},204$ de sulfure de carbone; cette solution en contient donc 0,178 pour 100, c'est-à-dire que

1 litre d'eau dissout.....	$1^{gr},78$ de sulfure de carbone,
1 hectolitre............	178^{gr}
1 mètre cube..........	1780^{gr}

L'eau saturée à 20 degrés de sulfure de carbone en contient donc $\frac{1}{560}$ de son poids.

L'eau saturée de sulfure de carbone tue tous les insectes qu'on y plonge.

Elle fait périr tous les Phylloxeras qu'elle atteint, lorsqu'on s'en sert pour arroser soit un pot de vigne phylloxérée, soit un cep de vigne phylloxérée, en pleine terre.

On a arrosé, avec 250 centimètres cubes de cette dissolution, environ par pot, deux pots de vigne phylloxérée : l'insecte est mort et la vigne n'a pas souffert.

Étendue de 9 volumes d'eau et réduite à la teneur de $\frac{1}{10}$ de sa richesse normale, elle fournit encore un liquide dont la vapeur possède un pouvoir toxique d'une énergie

considérable, quoiqu'il ne renferme que $\frac{2}{10000}$ de sulfure de carbone environ. Cette solution aqueuse de sulfure de carbone, placée dans un vase où on laisse un espace vide, y répand son sulfure en vapeur et y constitue une atmosphère dans laquelle les Phylloxeras périssent.

La dissolution aqueuse du sulfure de carbone peut donc intervenir comme liquide en mouillant les terres et agissant directement sur les Phylloxeras, ou comme source de vapeur en fournissant à l'air souterrain du sulfure de carbone gazeux.

On serait amené à conclure de tout ce qui précède que les sulfocarbonates alcalins décomposés par l'air fournissent du sulfure de carbone libre et que c'est surtout celui-ci qui, en dissolution dans l'eau employée, déterminerait la mort du Phylloxera.

50 grammes de sulfocarbonate liquide et 50 litres d'eau ([1]) par cep ou par mètre carré superficiel représentent, en réalité, 10 grammes de sulfure de carbone pour 50000 grammes d'eau et constitueraient une dissolution de sulfure de carbone au $\frac{1}{5000}$, soit l'équivalent d'une dissolution aqueuse de sulfure de carbone saturée, qu'on aurait étendue de 10 fois son volume d'eau.

Il est évident que, si l'on considère la dissolution aqueuse de sulfure de carbone comme le dernier terme des altérations que le sulfocarbonate de potassium subit sous l'influence de l'acide carbonique, de l'air et de l'eau, il paraîtrait plus simple d'employer la dissolution aqueuse de sulfure de carbone elle-même.

En effet, dans l'état actuel des choses, le sulfocarbonate de potassium à 20 pour 100 coûtant 80 francs, le prix du sulfure de carbone qu'il contient s'élève, en apparence,

---

([1]) Cette eau peut être représentée par celle qu'on ajoute avec le sel ou bien par celle qui préexistait dans le sol.

à 4 francs le kilogramme, tandis qu'à l'état libre il ne coûterait que $0^{fr},60$ à $0^{fr},70$; mais ce calcul manquerait d'exactitude. 100 kilogrammes de sulfocarbonate de potassium représentent en effet, sous leur forme liquide commerciale, environ 20 kilogrammes de sulfure de carbone, et de plus environ 40 kilogrammes d'un sel de potasse qui exerce une action puissante sur la vigne, et dont il faudrait défalquer le prix de celui du sulfocarbonate.

En réalité, le sulfure de carbone contenu dans le sulfocarbonate de potassium ne coûte pas plus de 2 à 3 francs le kilogramme, environ quatre fois le prix du sulfure de carbone libre, ce qui mérite pourtant sérieuse considération.

S'il s'agissait d'opérer constamment avec de grandes masses d'eau et des matières en dissolution, il serait naturel d'avoir recours au sulfure de carbone en dissolution aqueuse.

Mais si l'on se propose de mettre à profit l'eau du ciel, et si l'on veut déposer en terre un produit qu'elle dissoudra pour le porter aux racines, il faudra nécessairement recourir au sulfure de carbone fixé. Le sulfure de carbone à l'état libre ne pourrait servir que pour répandre ses vapeurs dans le sol ou pour fournir des dissolutions aqueuses. Dans le premier cas, il pourrait nuire à la vigne; dans le second, il exigerait les mêmes masses d'eau que les sulfocarbonates. Il ferait naître d'ailleurs tous les dangers inhérents à son maniement. Le rôle pratique des sulfocarbonates ne peut donc pas convenir au sulfure de carbone, soit libre, soit dissous dans l'eau.

Les sulfocarbonates, en effet, peuvent être déposés dans le sol au commencement de l'hiver ou au printemps, en profitant d'une façon donnée à la vigne. Ils ne doivent coûter au vigneron que leur prix d'achat, la façon se confondant avec une de celles que la vigne exige, l'eau étant fournie par la pluie pour la majeure partie.

Quant à la distance qui sépare le prix du sulfure de carbone libre du prix du sulfocarbonate de potassium, il ne faudrait pas la considérer comme devant durer toujours. En effet, tant que ce sel ne sera employé qu'à titre d'essai, on ne pourra conseiller à aucun manufacturier d'en monter la fabrication sur une échelle de quelque importance. Il est facile de comprendre, en effet, que juger l'emploi des sulfocarbonates sur des applications faites avec les sels fabriqués au laboratoire et mis en usage au mois de juillet, comme on a dû le faire souvent cette année, c'est commettre une erreur complète.

En effet, si l'on a opéré en juillet, avec des sulfocarbonates à prix exagéré, avec une main-d'œuvre spéciale et de l'eau fournie à bras d'hommes, à des hauteurs considérables, c'est qu'on voulait épargner aux vignes voisines du théâtre de l'essai tous les dommages qui seraient résultés de la dispersion des Phylloxeras ailés.

La balance à établir n'est donc pas entre le nombre de ceps *traités* et la dépense effectuée, mais entre le nombre de ceps *préservés* et cette même dépense.

De même, on ne peut pas dire que l'opération n'a servi à rien parce qu'on a retrouvé quelques rares Phylloxeras vivants; il faut tenir compte de ceux qui ont été tués et des dommages locaux ou généraux que leur multiplication sur place et leur migration aux alentours auraient inévitablement causés.

§ XV. — *Les sulfocarbonates considérés comme agissant par une action alcaline.*

La nature complexe des sulfocarbonates a conduit à émettre des doutes sur la véritable source de leur efficacité. Les uns ont pensé qu'il convenait d'en attribuer, au moins, une partie aux alcalis qu'ils laissent comme résidu de l'action de l'acide carbonique; les autres ont voulu qu'une

part sérieuse pût être attribuée aux sulfures qu'ils renferment et spécialement au sulfhydrate d'ammoniaque résultant de la réaction du sulfure de potassium sur les sels ammoniacaux ajoutés ou préexistant dans le sol et dans les engrais.

En ce qui concerne les alcalis, on était disposé à leur attribuer un rôle considérable, en raison de l'état diffluent que présentent les Phylloxeras morts après l'action des sulfocarbonates.

Les expériences suivantes montrent qu'il n'y a pas lieu d'attribuer une action appréciable aux alcalis, vu l'état de dilution auquel les sulfocarbonates sont amenés.

L'action de la potasse caustique sur la vigne a été l'objet des expériences suivantes :

1° Solution au $\frac{1}{10}$, soit $250^{cc} = 25^{gr}$ de potasse monohydratée versés sur un cep de vigne saine en pot.

1er jour..........	Un peu malade.
2e »	Malade.
3e »	Très-malade.
4e »	Mort.

2° Solution au $\frac{1}{100}$, soit $250^{cc} = 2^{gr},5$ de potasse monohydratée employés à arroser un cep de vigne saine en pot.

1er jour....	Rien.	5e jour....	Rien.
2e » ...	»	6e » ...	»
3e » ...	»	7e » ...	»
4e » ...	»	8e » ...	»

3° Solution au $\frac{1}{1000}$, $250^{cc} = 0^{gr},25$ de potasse monohydratée versée sur un troisième pot de vigne saine.

1er jour...	Rien.	5e jour....	Rien.
2e » ...	»	6e » ...	»
3e » ...	»	7e » ...	»
4e » ...	»	8e » ...	»

L'action de la soude a été constatée de la même manière.

1° Solution au $\frac{1}{10}$, $250^{cc} = 25^{gr}$ de soude monohydratée versés sur un pot de vigne saine.

1er jour............	Malade.
2e »	Malade.
3e »	Très-malade.
4e »	Mort.

2° Solution au $\frac{1}{100}$, $250^{cc} = 2^{gr},5$ de soude monohydratée sur un second pot de vigne saine.

1er jour....	Rien.	5e jour....	Rien.
2e » ...	»	6e » ...	»
3e » ...	»	7e » ...	»
4e » ...	»	8e » ...	»

3° Solution au $\frac{1}{1000}$, $250^{cc} = 0^{gr},25$ de soude monohydratée versés sur un pot de vigne saine.

1er jour....	Rien.	5e jour....	Rien.
2e » ...	»	6e » ...	»
3e » ...	»	7e » ...	»
4e » ...	»	8e » ...	»

Ces expériences prouvent que, si, à la dose élevée de $\frac{1}{10}$, ces solutions alcalines tuent les jeunes plants de vigne comme on pouvait s'y attendre, dès que la proportion s'abaisse à $\frac{1}{100}$ et, à plus forte raison, à $\frac{1}{1000}$, le végétal résiste parfaitement. En admettant donc la conversion totale des sulfocarbonates employés en carbonates, comme ce dernier figurerait au plus pour $\frac{1}{200}$ dans la dissolution aqueuse, il n'aurait aucune action sur la vigne.

D'un autre côté, les expériences de M. Mouillefert sur les vignes en pleine terre montrent qu'à la proportion de $\frac{1}{10000}$ ou même de $\frac{1}{1000}$ la potasse ou la soude sont sans action sur l'insecte, et que, lorsqu'on arrive à tuer ce dernier en augmentant la dose de la substance alcaline, on

exerce sur la vigne elle-même une action qui amène la mort du cep.

On est donc fondé à considérer le caractère toxique des sulfocarbonates, si bien justifié par le rôle du sulfure de carbone devenu libre, comme indépendant de la présence de l'alcali carbonaté qui se forme par l'action de l'acide carbonique de l'air sur le sulfure. Le rôle actif de l'alcali et surtout celui de la potasse paraissent résider dans l'impulsion qu'en reçoit la végétation de la plante.

§ XVI. — *Action de l'ammoniaque sur le Phylloxera et sur la vigne.*

Parmi les substances qu'on a souvent signalées comme propres à détruire le Phylloxera, il en est une, l'ammoniaque, à laquelle s'attachait un intérêt particulier. C'est un engrais ; les urines pourries, les eaux de condensation du gaz, l'action de la chaux sur le sulfate d'ammoniaque fournissent cette matière dans de bonnes conditions pour les applications agricoles. En outre, l'ammoniaque est soluble dans l'eau, ce qui permet aux pluies de la porter à l'état liquide près des racines ; elle abandonne facilement l'eau qui la tient en dissolution, ce qui lui permet de se répandre comme gaz dans les vides du sol.

Il était donc indispensable de vérifier si, à la dose où cet alcali cesserait d'être nuisible à la vigne, il pourrait encore être mortel pour le Phylloxera. Des essais entrepris à ce sujet sur divers points du Midi ayant donné des espérances qui paraissaient légitimes, voici le résultat de celles que j'ai fait exécuter à Cognac :

Pour se rendre compte de l'action des vapeurs ammoniacales sur le Phylloxera, on a pris un flacon de 1 litre de capacité, on y a introduit 10 gouttes d'ammoniaque liquide et 20 grammes de sable fin. Après avoir vivement agité le flacon, de manière à répartir dans l'air la vapeur ammo-

6.

niacale, on y a introduit trois racines couvertes de Phylloxeras; on a retiré la première après une demi-heure, la deuxième après une heure et la troisième après une heure et demie d'exposition.

Beaucoup de Phylloxeras paraissaient morts, mais on en a toujours trouvé de vivants, même sur la troisième racine. La plupart des insectes, ainsi que les œufs, avaient pris, dès le début de l'expérience, une teinte plus foncée. Les 10 gouttes de la solution ammoniacale employée, dont la densité était de 0,937, pesaient 0,305. La solution contenant 16 pour 100 de gaz ammoniac, on avait employé $0^{gr},049$ d'ammoniaque ou bien 64 centimètres cubes pour un flacon de 1 litre, soit environ 6 pour 100 en volume. Avec cette proportion exagérée, même après une heure et demie d'exposition, il restait encore des Phylloxeras vivants.

Les expériences suivantes montrent qu'il n'est pas possible, sans nuire à la vigne, d'atteindre de tels rapports.

On a pris des pots renfermant des vignes saines; on a constaté sur chaque pot, avant l'expérience : 1° l'absence de Phylloxeras; 2° la présence de nombreuses radicelles sans renflements.

Solution à $\frac{1}{10}$, obtenue avec 156 grammes d'ammoniaque liquide à 16 pour 100 étendue à 250 centimètres cubes, et versée sur un pot de vigne saine.

1er jour.	Très-malade.
2e »	Mort.

Solution à $\frac{1}{100}$, obtenue avec $15^{gr},6$ d'ammoniaque liquide étendue à 250 centimètres cubes pour un pot de vigne saine.

1er jour.	Rien.
2e »	Malade.
3e »	Très-malade.
4e »	Mort.

Solution à $\frac{1}{1000}$, obtenue avec $1^{gr},56$ d'ammoniaque liquide étendue à 250 centimètres cubes pour un pot de vigne saine.

1er jour.	Rien.
2e »	Rien.
3e »	Malade.
4e »	Malade.
5e »	Rétablie.

La solution au $\frac{1}{1000}$ a flétri les feuilles, fait incliner la tige, mais elle n'a pas tué le cep.

Ces expériences montrant que les solutions ammoniacales, même étendues au $\frac{1}{1000}$, peuvent nuire à la vigne, il n'y avait lieu d'étudier leur action sur le Phylloxera qu'à partir de cette limite et au-dessous.

On a pris trois pots de vigne qui contenaient beaucoup de Phylloxeras sur les renflements et tous parfaitement vivants; on a versé sur chaque pot 250 centimètres cubes de solution ammoniacale aux $\frac{1}{1000}$, $\frac{1}{10000}$, $\frac{1}{100000}$.

Après cette opération, on a reconnu que les Phylloxeras des renflements ne paraissaient pas avoir souffert, restaient parfaitement actifs et vivants, et cet examen, continué pendant quelques jours, n'a laissé reconnaître aucun effet sensible de l'emploi de l'ammoniaque.

§ XVII. — *Comparaison des sulfocarbonates de potassium, de sodium et de baryum.*

L'ensemble de ces études démontre que le sulfure de carbone est le vrai poison qui convient pour la destruction du Phylloxera; il démontre également que son emploi exige certaines précautions.

A l'état libre et pur, le sulfure de carbone ne peut voyager, être emmagasiné ou manié par les vignerons sans de véritables dangers; son administration directe risque toujours de compromettre la vie du cep.

Dissous dans l'eau, il exigerait des masses considérables de ce liquide et, si sous cette forme il ménageait les ceps, il n'en serait pas moins l'occasion de toutes les difficultés qu'entraîne son maniement lorsqu'il est libre, puisqu'il faudrait l'amener à cet état sur les lieux et préparer les dissolutions à proximité des vignes à traiter.

On est donc conduit à se servir du sulfure de carbone sous forme de sulfocarbonate; mais lequel faut-il choisir?

Si le sulfocarbonate de potassium pouvait être produit à très-bas prix, il devrait probablement être préféré à tout autre. Il réalise le double avantage de fournir un insecticide pour le Phylloxera et un aliment très-réconfortant pour la vigne. Son action est prompte, énergique et complète. Les épreuves auxquelles il a été soumis lui ont valu la confiance des vignerons les plus autorisés.

Le sulfocarbonate de sodium ne présente pas les mêmes avantages. Comme insecticide, il vaut le sulfocarbonate de potassium; comme aliment pour la vigne, il ne le remplace pas. Son emploi doit donc être accompagné de celui d'une dose convenable d'un engrais à base de potasse.

Le sulfocarbonate de baryum a été l'objet d'une certaine inquiétude. Les fabricants de produits chimiques trouvaient sa préparation plus embarrassante que celle des sulfocarbonates alcalins et non-seulement la base n'offrait pas à la vigne l'aliment réconfortant qu'on trouve dans la potasse, mais encore la baryte inspirait quelque défiance au sujet de son action sur les plantes. Avant d'employer un composé barytique sur une certaine échelle, on avait besoin d'être rassuré sur son innocuité à l'égard de la vigne.

Tels sont les motifs qui m'avaient engagé à poursuivre l'emploi du sulfocarbonate de potassium et à ajourner celui du sulfocarbonate de baryum, tout en me réservant d'en faire l'objet d'une recherche attentive qui se poursuit.

A mesure que les expériences se sont effectuées, il a été reconnu que tous les efforts tentés pour donner quelque

fixité aux sulfocarbonates alcalins demeuraient stériles. Ce sont des sels qui se détruisent rapidement dans le sol et dont l'action foudroyante sur le Phylloxera n'est pas durable. La réapparition de l'insecte par quelques œufs épargnés est donc à craindre.

Le sulfocarbonate de baryum s'est montré à la fois moins actif, moins foudroyant, mais plus persistant; dans le sol, il se retrouvait encore inaltéré après deux mois, tandis que les sulfocarbonates alcalins sont détruits en quelques jours, laissant, il est vrai, leur sulfure de carbone libre d'agir, mais prêt à se perdre par diffusion dans l'air.

En cherchant à se rendre compte de la différence qui existe dans la manière de se comporter de ces sulfocarbonates, on n'en a pas trouvé l'explication dans une différence de solubilité. Il n'a pas semblé que le sulfocarbonate de baryum, quoique moins soluble, dût échapper pour cela aux actions combinées de l'acide carbonique et de l'oxygène de l'air. Mais, le sulfocarbonate de baryum s'étant trouvé anhydre, tandis que les sulfocarbonates alcalins contiennent 1 équivalent d'eau, il est devenu facile de comprendre qu'il était mieux préparé qu'eux à résister aux agents de destruction dont il est entouré. Le sulfocarbonate de baryum serait donc un agent d'un grand intérêt, en supposant démontrée son innocuité au sujet de la vigne, qui me paraît probable, mais que l'expérience seule peut établir.

Sa persistance dans le sol, malgré toutes les causes d'altérations qui le menacent, en ferait le piége permanent qu'il convient de placer sous les pas de tout insecte dont on veut se débarrasser. Il donnerait au sol lui-même cette qualité toxique pour l'insecte qui peut seule en assurer la destruction totale et en prévenir le retour.

Le sulfocarbonate de baryum paraît agir à la manière des sulfocarbonates alcalins, c'est-à-dire en produisant de l'hyposulfite de baryte et du sulfure de carbone. Ce dernier, dissous par l'eau ou mêlé à l'air disséminé dans le sol, dé-

truirait les Phylloxeras. Examinons, dans cette supposition, la manière d'agir des trois sulfocarbonates.

Une goutte de sulfure de carbone rend toxique pour le Phylloxera 1 litre d'air; il en faut même moins.

En faisant usage d'une dissolution de sulfure de carbone dans l'eau contenant $\frac{1}{533}$ de ce composé, on a pu en graduer facilement les doses :

Avec $0^{gr},014$ de sulfure de carbone, on donne à 1 litre d'air la faculté de tuer en vingt-quatre heures les Phylloxeras soumis à l'épreuve;

Avec $0^{gr},007$ de sulfure de carbone, on a trouvé dans l'une des expériences un Phylloxera vivant même après vingt-quatre heures. Tous les autres étaient morts. Ce serait le minimum à employer en ce cas.

La limite d'activité du sulfure de carbone agissant pendant vingt-quatre heures sur l'insecte répondrait à un mélange de 1 volume de sulfure de carbone en vapeur pour 500 d'air. Mais comme, sur le terrain, on n'opère pas dans un air confiné, il fallait s'assurer, en augmentant la proportion de sulfure, quelle dose la vigne pouvait en supporter.

Sans que le cep en ait souffert, les Phylloxeras ayant tous été tués, on a pu employer par cep 20 litres d'eau contenant 18 grammes de sulfure de carbone, capables de fournir à l'air contenu dans 1 mètre cube de terre 5 litres de vapeur de cette substance, environ $\frac{1}{60}$ du volume de cet air.

Pour représenter cette quantité de sulfure de carbone, il faut de 80 à 100 grammes de sulfocarbonate de potassium ou de sodium. L'expérience montre qu'à ces doses ils ne sont pas nuisibles à la vigne, et l'emploi direct du sulfure de carbone dissous confirme cette donnée.

Le sulfocarbonate de baryum renfermant 30 pour 100 de son poids de sulfure de carbone, il suffit de 12 grammes de ce sel pour développer 1 litre de sulfure de carbone capable de rendre toxique pour le Phylloxera 500 litres d'air, dans une atmosphère confinée. Il n'en faudrait pas plus de

8 grammes pour empoisonner les 330 litres d'air qu'on peut supposer emprisonnés dans 1 mètre cube du sol où la vigne répand ses racines, si leur communication avec l'atmosphère par voie de diffusion ne changeait pas à chaque instant les conditions de ce mélange.

Enfin, 40 grammes de sulfocarbonate de baryum pourraient émettre peu à peu la quantité de sulfure de carbone nécessaire pour produire 5 fois l'intoxication de l'atmosphère souterraine dont les racines de la vigne sont entourées et pour représenter 100 grammes de sulfocarbonate de potassium.

Les études pratiques relatives à l'emploi des sulfocarbonates alcalins comme poisons rapides et à celui du sulfocarbonate de baryum comme poison permanent pour le Phylloxera méritent donc d'être recommandées.

§ XVIII. — *Autres agents toxiques essayés utilement contre le Phylloxera.*

Les essences, telles que le pétrole et les huiles de goudron, ont été l'objet d'un grand nombre de tentatives en vue d'opérer la destruction du Phylloxera. Le plus souvent on a échoué, quelquefois on a réussi, sans être en mesure de préciser les conditions dans lesquelles il convenait de se placer pour obtenir de ce genre de produit un effet certain.

Dès le début du mal, j'avais conseillé d'appliquer le goudron de houille autour du cep, chemin qui me semblait, par toutes les analogies, devoir servir au Phylloxera pour aller s'établir sur les racines. Les vignerons qui se sont conformés à cette indication ont pu préserver quelquefois leurs vignes, s'ils ont pratiqué l'opération en hiver. Effectuée en été, elle est devenue inutile. On sait maintenant que ces huiles, employées en badigeon sur le cep, en hiver ou au premier printemps, tuent l'œuf d'hiver et qu'elles sont inertes pendant le reste de l'année, appliquées à cette même place.

Il en est de même de l'application du goudron de houille sur les racines de la vigne : tantôt le succès a été complet, comme l'a constaté M. Balbiani; tantôt il a été très-circonscrit, comme l'ont vu MM. Duclaux, Rommier et Mouillefert. Mais M. Balbiani avait opéré en plein été sur un terrain très-chaud et très-sec, tandis que les autres observateurs opéraient sur des terres mouillées, dans un pays moins méridional ou pendant une saison moins chaude.

Il est donc possible, au moyen du goudron de houille ou des huiles qu'on en retire, de prévenir l'invasion du Phylloxera, si l'on observe certaines conditions dans leur application. Mais, s'il s'agit de tuer le Phylloxera des racines, il semble que la dose de ces agents doive être assez forte et que leur utilité tienne à des circonstances météorologiques ou locales dont on n'est pas toujours maître.

Lorsqu'on emploie le goudron ou les huiles comme toxiques, la vigne a déjà souffert et il ne faut pas négliger d'associer à ces substances un engrais en quantité suffisante.

Les personnes qui ont suspecté les résultats observés par M. L. Faucon dans la pratique de l'immersion, par ce motif qu'il faisait en même temps usage de bons engrais, sont tombées dans une erreur singulière, qui s'est reproduite au sujet de l'emploi des goudrons.

Lorsque la vigne a été soumise à l'action du Phylloxera, elle en est plus ou moins affaiblie. Tuer le Phylloxera n'est donc que la moitié de la tâche; il faut en outre rendre au cep la santé qu'il a perdue et par conséquent le fortifier par une alimentation choisie et suffisante. Lorsqu'on soigne un malade épuisé par les fièvres paludéennes, on ne se borne pas à combattre les accès par le sulfate de quinine : on accompagne ce remède héroïque d'un régime tonique.

Les goudrons, trop négligés comme toxiques pour le Phylloxera des racines, ayant repris toute leur importance comme toxiques pour l'œuf d'hiver déposé sur les ceps, il y a lieu d'en étudier les effets avec soin.

§ XIX. — *Action toxique des huiles empyreumatiques du goudron de houille.*

Le goudron de houille et les produits fournis par les usines à gaz ayant, dès le début de la maladie, excité l'attention des personnes qui se sont occupées à rechercher des procédés propres à la destruction du Phylloxera, il m'avait semblé qu'il ne serait pas inutile de soumettre à une analyse attentive les produits volatils de ce goudron et de comparer leurs effets physiologiques. Les découvertes récentes de MM. Balbiani et Boileau ajoutent un grand intérêt à ces études.

J'ai opéré d'abord sur le goudron provenant des houilles de Bességes, sur lequel M. Balbiani avait fait ses intéressantes expériences. Je n'entre pas dans les détails de l'analyse à laquelle je l'ai soumis; elle ne pouvait avoir qu'un seul objet et devait consister à classer les produits de ce goudron en acides, en alcalis et en carbures neutres, plus ou moins volatils. En voici les résultats :

Composition du coaltar de la houille de Bességes.

		Pour 100.	
Acides ou phénols		1,8	
Alcaloïdes		2,5	
Huiles liquides obtenues	au-dessous de 100°	1,5	
»	de 110 à 120°	1,0	
»	de 120 à 140°	1,5	
»	de 140 à 160°	1,4	
»	de 160 à 180°	1,2	21,3
Huile en partie solide	de 180 à 205°	1,7	
Produits concrets	de 205 à 212°	3,6	
»	de 212 à 220°	5,8	
»	de 220 à 230°	3,6	

	Pour 100.	
Huile plus molle obtenue de 230 à 240°	4,4	
Produits solides obtenus de 240 à 270°	4,5	
» de 270 à 290°	3,1	20,0
» de 290 à 330°	4,2	
» de 330 à 350°	3,8	
» après 350°	3,9	
Brai	42,2	
Eau et perte	8,3	

Cette étude montre que la benzine existe dans ce goudron en proportion inférieure à ce qu'il s'en trouve généralement dans ces sortes de produits; il fallait donc chercher ailleurs que dans cette substance les propriétés énergiques qu'on attribue à ce goudron.

Ni les phénols, ni les alcaloïdes que ce goudron renferme n'en donnaient l'explication. Quoique insecticides, ils ne jouissent pas, sous ce rapport, de caractères remarquables.

J'ai donc institué une série d'expériences, en vue de reconnaître les pouvoirs insecticides relatifs des carbures d'hydrogène plus ou moins volatils que j'en avais séparés. J'ai fait, en conséquence, des mélanges de ces divers carbures avec du sable sec, renfermant chacun $\frac{1}{100}$ du carbure liquide ou solide.

Dans un flacon d'une capacité de 100 centimètres cubes j'ai placé 1 gramme de l'un de ces mélanges que j'ai recouvert de ouate de coton; j'y ai introduit deux ou trois blattes, et j'ai refermé immédiatement ce flacon.

Tous les produits volatils retirés du goudron et caractérisés comme carbures neutres, essayés de la sorte, ont plus ou moins rapidement amené la mort des blattes soumises à l'action de leurs vapeurs, comme on le voit dans le tableau suivant :

Produits liquides bouillant au-dessous de 110 degrés.	Mort en 5 minutes.
» de 110 à 120 degrés......	» de 5 à 7 min.
» de 120 à 140 degrés......	» de 5 à 10 min.
» de 140 à 160 degrés......	» de même.
» de 160 à 180 degrés......	» de 10 à 15 min.
Produits solides riches en naphtaline et bouillant de 180 à 240 degrés..........................	Mort en 65 ou 75 minutes, mais dès le premier quart d'heure l'insecte se renverse sur le dos.
Produits bouillant de 240 à 270 degrés............	Mort au bout de 12 h.
» de 270 à 350 degrés............	» de 24 h.

Tous ces carbures, même les moins volatils, constituent donc d'énergiques insecticides. Les plus lents exercent une action sûre.

Il semble donc que le goudron que j'ai étudié et que MM. Balbiani et Petit ont employé se caractérise bien plutôt par la présence des carbures solides et surtout par celle des huiles lourdes à faible tension, que par celle de la benzine ou des huiles légères et volatiles. Il doit peut-être même ses propriétés plus marquées à la faible volatilité des premiers de ces produits, qui, en leur permettant de rester dans le sol, leur donnerait le temps de fournir les vapeurs nécessaires à la destruction des Phylloxeras fixés sur les racines profondes.

La benzine ou les huiles légères et remarquablement volatiles comme elle, après avoir tué tous les insectes placés dans leur voisinage, se dissiperaient dans l'air extérieur et n'atteindraient pas les profondeurs du sol. Ne laissant rien dans celui-ci, elles livreraient de nouveau à l'ennemi les racines qu'elles en auraient d'abord débarrassées.

Les huiles lourdes, la naphtaline et les produits peu volatils contenus dans le goudron, au lieu de cet effet rapide, local et passager, auraient, au contraire, un effet lent, plus étendu et plus durable, qui semble mieux convenir à

la double action qu'on cherche à produire : destruction des insectes présents, préservation contre de nouvelles invasions.

Les huiles lourdes sont déjà mises à profit par les horticulteurs comme insecticides; la naphtaline est employée aux mêmes usages que le camphre, pour la conservation des étoffes, des fourrures ou des pelleteries.

Afin de dégager nettement l'action propre de la naphtaline de celle des huiles carburées qui l'accompagnent lorsqu'elle est impure, j'ai consacré à quelques essais des échantillons de naphtaline que j'avais préparés moi-même autrefois, avec le plus grand soin, pour en faire l'analyse et pour déterminer la densité de sa vapeur. Elle s'est montrée toxique, avec lenteur il est vrai, les blattes restant longtemps frappées de stupeur, mais finissant par succomber.

Personne ne saurait avoir la prétention d'avoir dit le dernier mot dans une affaire aussi complexe que l'analyse du goudron de houille; mais ce qui précède autorise à conseiller de poursuivre et de varier l'essai des huiles lourdes et des carbures solides bruts du goudron, mêlés de sable ou de sciure de bois: ces matières sont connues comme insecticides, elles ne nuisent pas aux racines de la vigne, de divers côtés on en a déjà fait usage, et l'on peut les obtenir dans toutes les usines à gaz.

C'est seulement en multipliant et en variant de telles expériences que l'on reconnaîtra s'il existe en effet des goudrons plus toxiques les uns que les autres, et si certains d'entre eux renferment quelques combinaisons douées de propriétés fortement insecticides.

Les analyses suivantes montrent à quel point des goudrons de même nom peuvent différer les uns des autres.

Goudron spécifié S.-E.

	Température de distillation.	Poids.	Pour 100 du goudron employé.	
Produits de...	60° à 100°	11	0,61	
»	100 à 150	43	2,39	
»	150 à 230	68	3,78	
»	230 à 240	74	4,11	14,78
»	240 à 250	70	3,89	
»	250 à 270	81	4,50	
»	270 à 280	85	4,72	
»	280 à 290	84	4,66	12,22
»	290 à 310	89	4,94	
Eau....................		106	5,89	
Brai....................		1800	60,50	
		1,800	100,00	

Coaltar de la Compagnie parisienne.

	Température de distillation.	Poids.	Pour 100.	
Produits de...	60° à 100°	35	1,94	
»	100 à 150	29	1,61	
»	150 à 170	22	1,22	
»	170 à 180	48	2,67	16,82
»	180 à 185	33	1,83	
»	185 à 230	83	4,61	
»	230 à 250	89	4,94	
»	250 à 290	94	5,22	8,16
»	290 à 310	71	3,94	
Eau....................		66	3,67	
Brai....................		1,230	68,33	
		1,800	100,00	

Il se dépose, dans les produits obtenus à 180 degrés et au-dessus, une substance blanche mamelonnée, probablement de la paranaphtaline.

Les analyses qui précèdent suffisent pour démontrer qu'entre les divers coaltars du commerce, indépendamment de la différence de nature qui se constate entre quelques-uns de leurs produits, il existe dans la proportion de leurs principes volatils des variations capables de modifier leur efficacité. En effet, dans 100 parties de ces trois goudrons, on trouve comme produits volatils :

	Bességes.	S.-E.	Cie parisienne.
Produits volatils au-dessous de 150 degrés........	21,3	14,78	16,82
De 150 à 300 degrés......	20,0	18,82	8,16
	41,3	33,60	24,98

Certains coaltars peuvent donc contenir près de 2 fois autant de produits utiles que d'autres portant le même nom et les bons effets des goudrons de Bességes sont justifiés par ces analyses.

L'emploi du goudron et celui des huiles empyreumatiques qui en proviennent ont donné lieu à trois objections principales :

1° Comme étant capables de tuer la vigne;

2° Comme pouvant infecter les sucs de la vigne, et par suite ceux du raisin;

3° Comme fournissant des vapeurs de nature à se fixer sur la surface des grains de raisin et à donner leur goût au vin.

Les expériences les plus variées ont démontré que ces produits ne tuent la vigne qu'à des doses exceptionnelles et dans des conditions tout à fait spéciales.

L'infection de la séve ne semble pas avoir été constatée.

Mais la condensation des produits du goudron par la pellicule extérieure du grain de raisin, toujours couverte d'une légère couche cireuse très-propre à fixer des vapeurs huileuses contenues dans l'atmosphère, est un phénomène si naturel, qu'il faut en tenir compte.

Il semble donc qu'il y a lieu de préférer pour l'applica-

tion du goudron et de ses produits, l'été lorsqu'il s'agit de vins communs, et le commencement ou la fin de l'hiver pour les vignobles délicats, dont on veut respecter le bouquet.

En été, le sol est sec, il permet la diffusion des vapeurs, et les expériences de M. Balbiani démontrent que les effets du goudron dans ces conditions sont incontestables.

Mais l'été est bien rapproché de l'époque du développement et de la maturation du raisin. Si l'on veut que la grappe ne soit pas exposée à l'influence des vapeurs de goudron, il vaudra mieux employer celui-ci à l'automne et au printemps. Le sol est alors imprégné d'eau; l'effet du goudron en sera moins sûr contre le Phylloxera, mais il sera moins défavorable à la récolte.

S'il s'agissait de faire usage du goudron en badigeon sur les ceps pour la destruction des œufs d'hiver, l'opération, devant être réalisée vers la fin de l'automne, pendant l'hiver ou au commencement du printemps, serait sans danger pour le raisin.

§ XX. — *Action comparée des diverses huiles du goudron sur le Phylloxera.*

Les expériences que j'avais effectuées à Paris sur divers insectes témoignaient de l'efficacité des vapeurs de coaltar comme toxique; les applications opérées sur les vignes et les expériences précises faites par M. Balbiani ne laissaient aucun doute sur leur action contre le Phylloxera. Pour me rendre un compte exact de leurs effets, j'ai divisé les produits goudronneux indiqués plus haut en deux séries. La première comprend ceux qui bouillent au-dessous de 150 degrés; la seconde, tous les autres.

a. Pour faire l'essai des huiles légères, on a fait usage d'un bocal (*fig.* 7), dans lequel on a introduit une certaine quantité du produit à essayer, disséminé dans 10 ou

20 grammes de sable. On agitait le flacon de façon à saturer l'air qu'il contenait des vapeurs de l'huile à essayer.

Au bout de trente à quarante minutes, on remplace le bouchon plein par un autre sur lequel on a fixé une racine phylloxérée.

Celle-ci reste exposée à l'action de ces vapeurs pendant un temps variable, au bout duquel on l'étudie à la loupe, afin de déterminer l'action exercée sur l'insecte.

Fig. 7.



b. Pour les huiles lourdes, on emploie le nécator, disposé de la façon suivante :

Une tourille de 40 litres environ (*fig.* 8) me sert de gazomètre; l'eau y afflue au moyen d'un siphon. L'air chassé de la tourille passe dans un flacon laveur qui sert en même temps de support au nécator et règle le dégagement du gaz.

La partie inférieure A du tube renferme le mélange d'huile et de sable sur lequel circule l'air, et la partie B contient la racine phylloxérée fixée au bouchon de ce tube, qui est percé, afin de laisser assez librement circuler l'air.

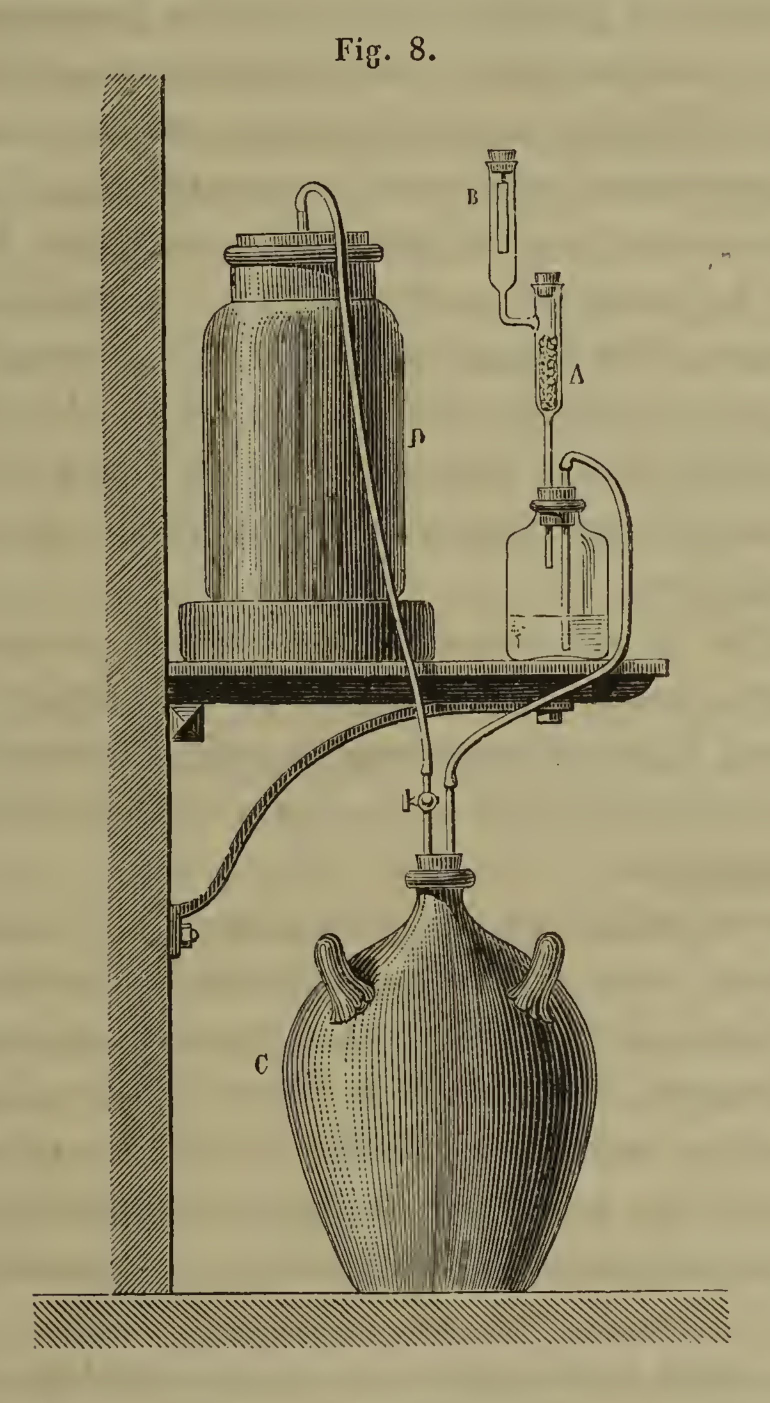
La quantité d'air qui a traversé le tube AB est mesurée par la quantité d'eau sortie de la cruche D.

J'ai examiné d'abord les effets produits sur le Phylloxera par les éléments du coaltar de Bességes.

Phénols. — Une goutte divisée dans 10 grammes de

sable est introduite dans un flacon de 130 centimètres cubes; le poids de la goutte est de 0,034. On commence l'épreuve sur une racine couverte de Phylloxeras à $4^h 23^m$. Le Phylloxera s'agite beaucoup. A $4^h 40^m$, l'insecte est complétement immobile et mort. La proportion employée correspond à 250 grammes par mètre cube.

Fig. 8.



Une goutte de phénol délayé dans 10 grammes de sable est introduite dans un bocal de 1 litre où l'on suspend ensuite une racine phylloxérée. Après une demi-heure d'exposition, on ne trouve aucun insecte doué de mouvement;

mais, la racine étant sortie du flacon après trois heures, on voit encore un insecte marchant sur la racine. La proportion est de 0,034 pour 1 litre, soit 34 grammes pour 1 mètre cube.

Une goutte de phénol divisée dans 10 grammes de sable est placée dans une des branches du nécator, et une racine couverte de Phylloxeras dans l'autre; on fait passer 1 litre d'air. L'expérience est terminée après une demi-heure. Les Phylloxeras sont encore doués de mouvement. Après une heure, et le passage d'un second litre d'air dans l'appareil, on ne trouve plus d'insectes capables de mouvement.

Mais, la racine étant abandonnée à l'air, les insectes au bout de deux heures paraissent repris d'une activité plus grande même que ceux qu'on observe sur une racine à l'état ordinaire.

Il résulte de ces essais que les phénols peuvent tuer le Phylloxera, mais à la condition de les employer à doses assez fortes. L'air, qui entraîne de petites quantités des vapeurs qu'ils fournissent, ne jouit pas de propriétés toxiques bien énergiques.

Produits distillés de 60 *à* 110 *degrés.* — Une goutte de ces produits délayée dans 10 grammes de sable a été introduite dans un flacon de 1 litre avec une racine couverte de Phylloxeras. Le poids de la goutte est de 0,022. Après trois quarts d'heure, on examine l'insecte ramené à l'air. Pendant les dix premières minutes, il paraît mort, mais bientôt ses antennes s'agitent, et il ne tarde pas à remuer les pattes.

La quantité d'insecticide employée semble donc trop faible. On répète l'expérience avec 2 gouttes. Au bout d'une heure, les Phylloxeras sont tous immobiles; mais, après une exposition de quelque temps à l'air, ils ont repris leurs mouvements.

Les mêmes essais effectués avec le nécator n'ont pas donné de meilleurs résultats; l'insecte a résisté.

Produits distillés de 110 *à* 120 *degrés.* — Dans un flacon de 1 litre, j'introduis 2 gouttes pesant chacune 0,022 de cette huile, 10 grammes de sable et une racine phylloxérée, et on laisse l'opération se continuer pendant près de trois heures. Après ce temps, la racine est exposée à l'air. Les Phylloxeras sont vivants.

Avec le nécator, on emploie 10 grammes de sable et 2 gouttes de cette huile, et l'on fait passer 1 litre d'air. Cette expérience dure environ une heure. Les Phylloxeras n'ont pas été tués.

44 grammes de ces produits pour 1 mètre cube d'air seraient donc tout au plus suffisants pour tuer l'insecte.

Produits distillant de 120 *à* 140. — 20 gouttes pesant $0^{gr},222$ de ces produits, délayées dans 20 grammes de sable, sont introduites dans le nécator, où l'on fait passer 1 litre d'air.

Après une heure d'exposition des racines phylloxérées, tous les Phylloxeras paraissent morts et ils ne se réveillent pas à l'air.

On introduit une seconde racine et l'on fait encore passer 1 litre d'air. L'opération dure cinq quarts d'heure.

Tous les Phylloxeras sont morts.

On fait passer de l'air pendant une partie de la nuit, soit 8 litres : en tout, $10^{lit},500$. La totalité de l'huile était évaporée.

Produits distillant de 140 *à* 160.

20 gouttes de ce produit délayées dans 20 grammes de sable sont mises en expérience dans le nécator. Au bout d'une heure, il est passé 1 litre d'air, et tous les insectes paraissent morts.

Le lendemain, on trouve néanmoins quelques insectes doués de faibles mouvements et remuant les antennes.

On fait passer 2 litres d'air à blanc, on met ensuite dans le nécator une racine dont les Phylloxeras sont très-vivants et l'on y fait passer 1 litre d'air.

Les insectes paraissent morts et ne reprennent pas leur activité à l'air.

En résumé, la quantité d'air qui peut être infestée par ces huiles est de 6 à 8 litres par $0^{gr},222$ d'huile, et, en supposant que chaque cep occupe par ses racines un terrain renfermant 300 litres d'air dans les interstices, il faudrait environ 10 grammes d'huile pour traiter un cep. Même en triplant ce chiffre, on resterait dans des limites de dépense, soit pour la matière, soit pour la main-d'œuvre, qui paraissent modérées et accessibles.

Les expériences de M. Balbiani et les applications en grand de M. Petit ont été souvent contestées. Elles ont été effectuées, comme nous l'avons dit, en été dans des conditions de sécheresse exceptionnelle du sol; j'ai fait exécuter une expérience comparative en été aussi, mais dans un sol mouillé et par un temps pluvieux. On a fait usage de sciure de bois imprégnée d'huile lourde, et l'on a opéré chez M. Thibaud à Cognac. Voici quelle était la disposition du champ :

Saintes.	Route de Crouin.	● Borne.									
				1	2	3	4	5	6	7	8
			0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cognac.											

o est un cep non traité.

Tous les ceps étaient chargés de Phylloxeras.

On a creusé au pied de chaque cep cinq trous de bêche aussi profonds que l'ont permis la terre fort humide et le temps pluvieux. Les ceps qui portent le même numéro ont été traités de la même manière, avec l'un des deux mélanges suivants provenant des usines de la Compagnie parisienne : A contenant 50 kilogrammes de sciure de bois, 50 kilogrammes d'huile lourde de goudron et 50 kilo-

grammes de chaux; B contenant 100 kilogrammes de sciure et 50 kilogrammes de la même huile lourde.

L'expérience a commencé le 20 juillet 1875.

NUMÉROS des ceps.	MATIÈRE employée	QUANTITÉ.	RÉSULTATS.	
			Le mardi 27 juillet 1875	Le vendredi 6 août 1875
1	A	100	Il y a des phylloxeras vivants.	Il y a des phylloxeras vivants.
2	A	150	Id.	Id.
3	A	200	Id.	Id.
4	A	300	Id.	Id.
5	B	100	Id.	Id.
6	B	150	Id.	Id.
7	B	200	Id.	Id.
8	B	300	Id.	Id.

NOTA. — Pour chaque expérience, la substance a été répartie également dans chaque trou, c'est-à-dire qu'elle était divisée en cinq parties égales.

On voit que beaucoup de Phylloxeras ont résisté, mais il a paru cependant que le nombre des insectes vivants sur les racines avait diminué.

Ainsi, les essais faits, soit dans des flacons avec l'air en repos saturé de vapeurs d'huile lourde, soit dans le nécator avec de l'air en mouvement plus ou moins chargé des mêmes vapeurs, donnent, dans une atmosphère libre autour des racines, des résultats qu'on n'obtient plus dans un sol mouillé, même avec des quantités 10 ou 20 fois plus considérables de ces produits toxiques.

Le coaltar est donc un poison pour le Phylloxera; toutefois, il faut savoir l'appliquer à propos, soit pour l'état du sol, soit pour la saison, et tenir compte de la nature de ses éléments très-variables.

M. P. Audouin, ingénieur de la Compagnie parisienne, s'est livré, à ce sujet, à quelques études que je résume ici.

Quand on emploie le goudron de gaz, mélange de 60 à 70 pour 100 de matière résineuse inerte, brai sec, de 20 à 30 pour 100 d'huile lourde et de 10 pour 100 d'huile légère et d'eau, on obtient quelquefois de bons résultats. Mais cette matière est de composition très-variable, suivant la nature des houilles et la température de leur distillation; elle est d'ailleurs pâteuse, se prête mal à la division et certaines parties du mélange trop chargées de principe actif peuvent altérer les radicelles avec lesquelles elles se trouvent en contact.

On remédie à ces inconvénients par l'emploi de l'huile qu'on retire à la fin de la distillation du goudron, dans le but d'extraire l'anthracène. Cette huile, très-peu volatile [1] et bien définie pour le praticien, peut être mélangée avec une certaine proportion d'huile lourde brute ordinaire et de brai sec. Elle fournit, dès le commencement de la mise en terre, des vapeurs toxiques. Le brai modère son évaporation et diminue en même temps sa fluidité.

Dans les mêmes conditions de température, au contact de l'air, lorsque l'huile lourde ordinaire perd plus de 60 pour 100 de son poids, l'huile d'anthracène perd 8 à 10 pour 100 seulement. Il est donc facile de combiner un mélange des deux huiles et de brai, dans des conditions appropriées au climat, de façon à prolonger l'action et à la régulariser.

Pour employer les huiles du gaz sous une forme convenable, le meilleur excipient est la sciure de bois; imbibée à froid ou à chaud, elle a l'avantage de retenir jusqu'à 40 ou 50 pour 100 d'huile, qu'elle ne cède que peu à peu.

L'emploi du sable ou des cendres, etc., donne des ré-

---

[1] Cette huile, d'une densité de 1100 environ, ne commence à bouillir que vers 300 degrés et distille entre 300 et 400 degrés presque sans résidu. Elle représente à elle seule 15 pour 100 environ du poids du goudron.

sultats moins satisfaisants. La sciure, en effet, absorbe près de la moitié de son poids d'huile mêlée de brai; la pression ne les lui enlève pas; elle se répartit d'une façon très-égale sur le sol, et ne se pelotonne pas. Le sable sec le plus fin ne retient guère qu'un dixième de son poids de ces matières, et le mélange se modifie bientôt. Pour faciliter le transport, on peut mettre la sciure sous forme de briquettes qui, maniées avec précaution, conservent leur forme; on les divise au moment de l'emploi.

Les divers carbures contenus dans le goudron de houille agissant par les vapeurs qu'ils répandent dans l'air, la quantité de vapeurs émises dans un temps donné, par un poids connu de chacun des éléments du goudron, est importante à préciser.

Les produits très-volatils, benzine, etc., en émettent, à la température ordinaire, une quantité considérable et disparaissent; le brai peut être regardé comme fixe; parmi les huiles lourdes, les unes émettent peu de vapeurs à la température ordinaire, l'action des autres cesse trop rapidement.

On conseille donc de faire usage d'un mélange d'huiles lourdes ordinaires, d'huiles d'anthracène et de brai.

Ces produits divers étant de nature assez complexe, il serait difficile de préciser leur volatilité, même par de nombreuses distillations fractionnées. M. P. Audouin emploie le moyen suivant qui, sans donner des chiffres absolus, a du moins l'avantage de fournir des résultats comparables.

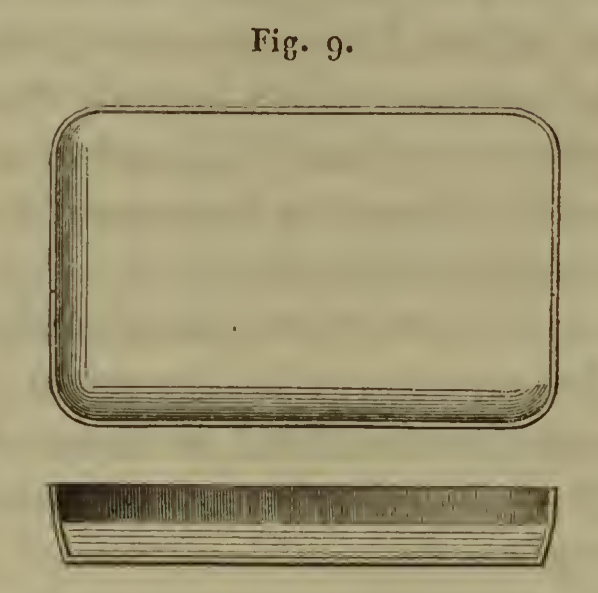
Le même poids (5 grammes) des diverses matières à essayer est mis dans des nacelles plates en platine, de mêmes dimensions (*fig.* 9).

Ces nacelles sont rangées sur une plaque en terre cuite que l'on a fixée sur un support installé dans une étuve dont la température est maintenue sensiblement constante par la combustion d'un même nombre de becs de gaz.

Pendant le jour, la température s'élève à 50 ou 60 de-

grés. Pendant la nuit, elle descend à 10 ou 15 degrés; conditions analogues, quoique un peu forcées, à celles qui existent pour le sol des vignes du Midi.

Fig. 9.



La pesée des diverses capsules ayant été faite simultanément à des époques déterminées, on a représenté les pertes éprouvées par les matières dont on se proposait de déterminer la volatilité par les courbes tracées dans la *fig.* 2 de la *Pl. I.*

Les alcaloïdes du goudron, l'acide phénique, la naphtaline ont disparu avant la fin du second ou du troisième jour.

L'huile lourde ordinaire du goudron, même après treize jours, n'était pas entièrement évaporée.

Le goudron de Paris, l'huile d'anthracène et l'huile verte du goudron avaient si peu perdu, après treize jours d'exposition à l'étuve, qu'on peut considérer leur évaporation complète comme exigeant un ou deux mois.

Ces dernières substances se recommandent donc à l'attention des vignerons, en particulier pour tuer, par un badigeonnage, les œufs d'hiver, lorsque leur présence sur les ceps est rendue probable par l'infection des vignes voisines.

§ XXI. — *Action combinée des sulfocarbonates et des huiles de goudron ou des huiles en général.*

On peut conclure de l'ensemble de ces études que si le sulfocarbonate de potassium à l'état de dissolution très-affaiblie fournit un moyen de destruction pour le Phylloxera, c'est à la condition que cette dissolution pénétrera tout le terrain occupé par les racines.

De même, si les huiles de goudron offrent, en vase clos, des propriétés toxiques incontestables, leur action semble limitée à distance assez courte de leur point d'origine, lorsqu'on opère dans les profondeurs du sol.

Mais est-il indispensable, d'une part, pour sauver la vigne, de tuer en quelques jours tous les Phylloxeras qu'elle porte sur ses racines? De l'autre, n'est-il pas utile qu'un poison qui n'agirait même qu'à faible distance soit déposé dans l'intérieur de la terre autour des racines, comme un piége où viendront se prendre successivement les Phylloxeras changeant de place?

Ces deux avantages se trouveraient associés dans le produit formé par la réunion des huiles lourdes du goudron et du sulfocarbonate de potassium. Ces huiles, toxiques par leurs vapeurs, possèdent, en outre, la propriété de combattre le rôle des corps poreux qu'on emploie comme excipients, et l'oxydation du sulfocarbonate en est moins rapide. Elles retiennent le sulfure de carbone mis en liberté pour le céder lentement à l'air ou à l'eau dont le terrain est pénétré.

J'ai fait passer un courant d'acide carbonique dans un large tube contenant le mélange suivant :

Sciure	20^{gr}
Huile lourde	1
Dissolution de sulfocarbonate à 50 pour 100	4

Dès le début, il se dégage de l'acide sulfhydrique; on lave le gaz dans de l'alcool au moyen d'un tube à boules, et, après une demi-heure, la quantité de sulfure de carbone retenue par l'alcool est insensible.

On supprime l'huile lourde et, comme dans l'opération précédente, il se dégage immédiatement de l'acide sulfhydrique; mais, après une demi-heure, l'alcool contient une quantité de sulfure de carbone considérable; il émulsionne par l'addition de l'eau.

On prépare les trois mélanges suivants :

	I.	II.	III.
Sciure de bois	50gr	50gr	50gr
Sulfocarbonate	15	15	15
Huile de colza	»	20	»
Huile lourde du gaz	»	»	20

On emploie de chacun d'eux une quantité représentant 10 grammes de sulfocarbonate de potassium, et on l'introduit dans le tube large. On fait passer dans celui-ci, pendant une heure, le courant d'acide carbonique qu'on dirige dans un flacon laveur contenant 25 centimètres cubes d'alcool à 95 degrés.

Après l'opération, on ajoute peu à peu un volume d'eau égal à celui de l'alcool. Le liquide provenant du n° I se trouble par la séparation du sulfure de carbone; les liquides provenant des n°s II et III demeurent limpides.

Ces expériences prouvent que, les sulfocarbonates étant décomposés par l'air ou par les acides, leur sulfure de carbone peut être retenu s'il rencontre des huiles fixes ou des huiles de goudron.

Dans le mélange suivant :

Savon noir	10 gr.
Sulfocarbonate	10 gr.
Eau	80 gr.

on fait passer de l'acide carbonique pendant une demi-heure. Au début, le mélange très-épais mousse beaucoup; ensuite il devient très-fluide et presque sans mousse; il s'est dégagé de l'acide sulfhydrique dès l'abord et le gaz n'a abandonné à l'alcool qu'une quantité de sulfure de carbone incapable de faire émulsion par l'addition ménagée de l'eau.

Il résulte de ces expériences que la présence d'un corps huileux ou celle d'un savon pourrait être utile dans l'application des sulfocarbonates en donnant au liquide la faculté de retenir plus longtemps le sulfure de carbone.

Sous ce rapport, on pourrait, il semble, recommander des essais dans lesquels les sulfocarbonates se trouveraient associés à des savons résineux à base de potasse.

§ XXII. — *Expériences ayant pour objet de ramener les sulfocarbonates alcalins à la forme solide, pour l'usage agricole.*

Si, au lieu d'employer les sulfocarbonates en dissolution, on pouvait les déposer dans le sol sous la forme solide, pulvérulente, de façon qu'ils fussent préservés d'altération, en attendant l'arrivée des pluies, le problème de l'application pratique de ces sels serait résolu, de l'avis de tous les vignerons, qui lui reprochent surtout l'obligation où il les met de le dissoudre dans de grandes masses d'eau.

J'ai été conduit ainsi à essayer une multitude de procédés qui, pour la plupart, ont absolument échoué, en vue de conserver les sulfocarbonates alcalins à la forme solide et pulvérulente. En les rapportant, j'épargne à d'autres la peine de les entreprendre, et je puis provoquer des essais dont la pensée ne s'est pas présentée à mon esprit.

Le sulfocarbonate de potassium résiste mieux à la chaleur qu'on ne pourrait le croire d'après son instabilité. On peut le concentrer jusqu'à ce qu'il contienne 22 pour 100 de sulfure de carbone; quel que soit le point d'où l'on soit

parti, la concentration s'effectue sans perte, si l'on évite le contact de l'air.

Dans le vide, on irait plus loin. Le sulfocarbonate de potassium y cristallise et finit même par s'y effleurir en perdant son eau de cristallisation; mais, exposé à l'air, il se liquéfie rapidement. C'est un des sels les plus déliquescents qui soient connus.

Le sulfocarbonate de sodium se solidifie plus aisément. Sa dissolution, concentrée vers 40 degrés B., se prend en masse en hiver, vers 4 ou 5 degrés au-dessus de zéro. Il s'y produit d'abord de gros cristaux, et l'eau-mère elle-même se solidifie ensuite; mais, quand la température s'élève un peu, le tout se liquéfie; et d'ailleurs, exposé à l'air, ce sel en attire l'humidité, comme celui de potassium.

Il serait donc nécessaire, pour ces deux sels, d'avoir un excipient propre à les conserver à l'état solide en présence de l'air, sans altération.

La première pensée qui se présentait à l'esprit consistait à les préserver de l'action de l'acide carbonique de l'air au moyen de la chaux éteinte. On pouvait espérer que la chaux, s'emparant de l'acide carbonique, préserverait le sulfocarbonate de la décomposition qu'il lui fait subir.

On a donc mêlé 200 parties de chaux éteinte avec 100 parties de sulfocarbonate de potassium commercial. Il en résulte une poudre moite, d'une belle couleur jaune. Abandonnée à elle-même dans des flacons fermés au liége pour permettre l'accès de l'air, cette poudre se décolore peu à peu. Elle perd son sulfure de carbone en quelques semaines. Comme, dans quelques cas, il avait paru se former un oxysulfocarbonate de chaux, on avait pu espérer que le sulfure de carbone serait fixé sous cette forme. Il n'en a rien été. Le sulfocarbonate de potassium se détruit et le sulfure de carbone lui-même disparaît; il n'y a donc pas lieu, quant à présent, de placer sa confiance dans l'emploi de ce mélange.

J'ai essayé, avec des résultats négatifs également, la chaux vive, le plâtre cru et cuit, le sulfate de baryte, la craie, le kaolin, le talc, le fluorure de calcium, le sable quartzeux, l'argile, les poudres à dynamite, etc., et tous ces mélanges ont perdu leur sulfocarbonate en quelques jours.

J'ai employé des sels solubles, tels que : sel marin, sulfate, phosphate, azotate de soude; chlorure de potassium, sulfate, azotate de potasse; tant que la masse est pâteuse, le mélange retient du sulfocarbonate inaltéré; celui-ci disparaît, à mesure que la masse se dessèche et que l'air la pénètre. Avec le carbonate de soude, la préservation paraît un peu plus durable.

On a également et vainement essayé les poudres végétales que le commerce offre à bas prix, telles que : les poudres épuisées de santal, de curcuma, de sumac, de quercitron, de tan, de noix de galles, de garance, de garancine, la poudre de liége; toutes ont échoué. Il en a été de même de la houille, du charbon de varechs, du sang desséché et de la poudrette.

Il était naturel d'étudier, avant tout, l'action des sulfocarbonates à ce point de vue sur quelques engrais. Les effets du phosphate de chaux et celui du noir d'os ont déjà été signalés. Le phosphate acide de chaux détruit sur le champ les sulfocarbonates avec dégagement d'acide sulfhydrique et de sulfure de carbone. Le guano produit de suite un dégagement de sulfhydrate d'ammoniaque, et en peu d'heures le sulfocarbonate a disparu.

On déduit de ces résultats, combinés avec ceux que j'ai obtenus en soumettant quelques-uns de ces mélanges à l'action de divers gaz, que, pour préserver les sulfocarbonates, il faut les mettre à l'abri de l'action de l'oxygène de l'air et de celle de l'acide carbonique.

Si l'on imbibe de sulfocarbonate de la poudre de tourteau et qu'on façonne la pâte en briques, boules ou cylindres, l'altération reste très-superficielle, et dans l'intérieur

des masses le sulfocarbonate se retrouve inaltéré pendant longtemps. A plus forte raison si l'on enrobe de tels produits d'une solution de gélatine ou de dextrine. C'est ainsi que, parmi les matières végétales essayées, la dextrine seule a paru conserver le sulfocarbonate qu'elle avait servi à empâter.

Ces questions, encore à l'étude, seront examinées avec le soin qu'elles méritent dans la seconde Partie de ce travail, avec l'assistance de MM. Delachanal et Mermet, dont le dévouement m'a été d'un grand secours.

CONCLUSIONS.

Il résulte de l'ensemble de ces recherches :

A l'égard du Phylloxera des racines :

1° Que le sulfocarbonate de potassium, dont il a été employé déjà plus de 20 000 kilogrammes, est un insecticide rapide, le seul qui détruise avec certitude les Phylloxeras fixés sur les racines et qui fournisse, en même temps, à la vigne, un aliment reconstituant puissant ;

2° Que le sulfocarbonate de sodium offre le même avantage, employé comme insecticide seulement ;

3° Que le sulfocarbonate de baryum, étant un sel anhydre et peu soluble, se recommande par sa résistance à l'action de l'oxygène et à celle de l'acide carbonique, qui en fait un poison moins prompt, mais d'un effet plus durable ;

A l'égard des œufs d'hiver :

4° Que l'huile lourde de goudron du gaz et spécialement l'huile dite *d'anthracène* semblent offrir les meilleures conditions d'emploi, pour le badigeonnage des ceps et pour la destruction des œufs d'hiver ;

5° Que les traitements par le goudron pour les ceps et par les sulfocarbonates pour les racines doivent être opérés de préférence dans les mois de février et de mars.

FIN DE LA PREMIÈRE PARTIE.

Le Phylloxera et les sulfocarbonates, par M. Dumas.

Fig. 1.

A B B' C D E F H K M M L G G'

B

D

E

B' L G C

H K D

E' H H K

Légende

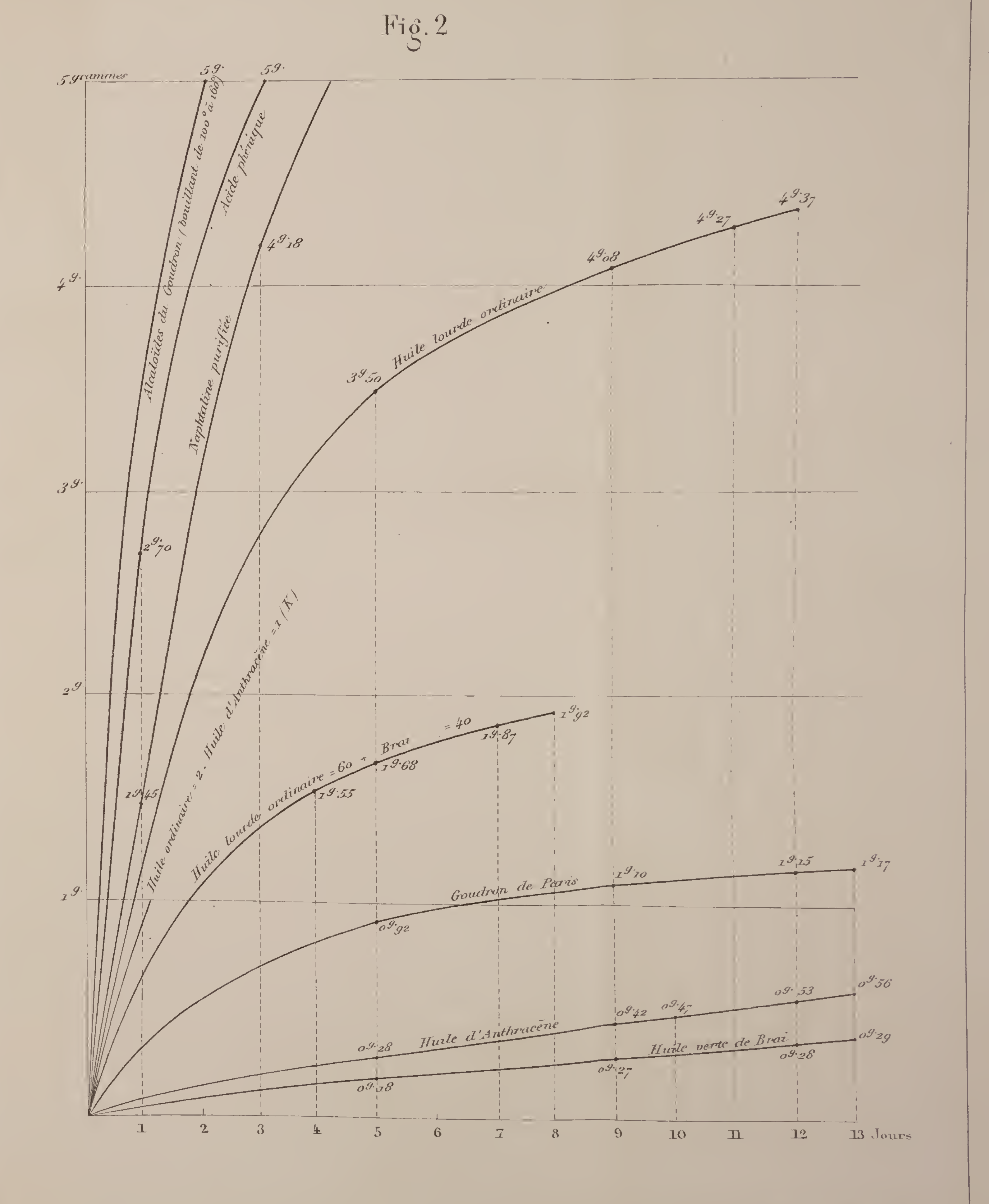
A — Pompe
B — Montant articulé sur B'
B' — Plateforme
CC — Tuyau d'aspiration
DD — Agitateurs gradués
EE — Barriques
Ff — Mesures jaugées
GGG'G' Fossés
H — Tuyau de distribution
K — Arrosoir
L — Panier lesté par des pierres
MM. Petite fosse préparée pour recevoir le liquide.

Echelle 0m.02 p. 1m.

0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

1m 2m

Fig. 2



Gravé par P. Méa

Imp. P. Méa, r. St Victor, 70, Paris

RECHERCHES SUR L'ÉVAPORATION DES LIQUIDES SURCHAUFFÉS;

Par M. D. GERNEZ.

Je me suis attaché, dans un Mémoire précédent [1], à rassembler les preuves expérimentales qui établissent que l'évaporation est le seul mode normal de vaporisation des liquides; je me propose de faire connaître maintenant quelles sont les particularités que présente ce phénomène de l'évaporation des liquides aux températures supérieures au point normal d'ébullition.

Je rappellerai d'abord le procédé qui permet de chauffer les liquides dans des vases ouverts à des températures de beaucoup supérieures au point normal d'ébullition sans qu'il se produise de bulles de vapeur au sein de ces liquides. Si l'on emploie des tubes de verre, il convient de les faire séjourner pendant vingt-quatre heures dans une lessive de potasse caustique, puis de les laver d'abord par un courant d'eau bouillante prolongé pendant plusieurs minutes, afin d'enlever la potasse, et ensuite par un courant d'alcool, pour entraîner l'eau. On élimine du reste l'alcool qui mouille les parois des tubes en les chauffant au rouge sombre en même temps qu'on ferme à la lampe une de leurs extrémités. On enlève ainsi, avec une petite épaisseur de verre, la couche d'air adhérente à leurs parois et en même temps les matières qui y sont déposées et qui peuvent contribuer à y retenir cette couche gazeuse. Il résulte de ces lavages qu'un liquide introduit dans le tube, à l'aide d'un long entonnoir qui l'amène à la partie

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. IV, p. 335.

inférieure, mouille sa surface d'une manière continue sans laisser d'atmosphère gazeuse dans laquelle l'ébullition puisse se produire.

On augmente encore le retard de l'ébullition en faisant bouillir le liquide au préalable dans le vase de manière à balayer par un courant de vapeur les gaz dissous ; on y arrive facilement en introduisant dans le liquide une cloche ménagée à l'extrémité d'un tube de verre et contenant une petite bulle d'air pour amorcer l'ébullition, que l'on prolonge pendant un temps variable avec la quantité de liquide ; on retire ensuite brusquement la cloche, et l'on peut alors procéder aux expériences. Quelquefois les tubes ainsi préparés offrent en un de leurs points un dégagement gazeux : pour en faire disparaître la cause, il suffit d'arrêter l'ébullition pendant quelques minutes, afin de laisser au liquide refroidi le temps de redissoudre la petite bulle gazeuse qui a provoqué l'ébullition ; on chauffe de nouveau et, après quelques opérations alternatives, il ne se produit plus de bulles de vapeur.

Pour éviter de porter, par l'action directe de la flamme, certains points de la couche liquide qui est en contact avec la paroi du vase à des températures qui peuvent être très-différentes de celle de la masse du liquide, on chauffe le tube au bain-marie dans un vase de Bohême rempli d'eau, sur un bec de gaz relié à un régulateur de M. Schlœsing ou dans un ballon plein d'eau que l'on agite par un courant d'air continu.

Les liquides surchauffés émettent par leur surface des quantités de vapeur qui dépendent d'un grand nombre de circonstances. Pour étudier les lois de ce phénomène d'évaporation, je me suis servi de tubes cylindriques en verre mince, contenant des hauteurs de liquide qui variaient de 6 à 12 centimètres, chauffés dans un bain d'eau qui entourait le tube et s'élevait jusqu'à 1 ou 2 centimètres de son

orifice. De cette manière, la région du tube non occupée par le liquide étant chauffée, la vapeur ne pouvait se condenser sur les parois et redescendre vers le liquide ; elle se dégageait alors librement, soit dans l'atmosphère, soit dans un tube latéral qui permettait de recueillir le liquide distillé.

J'ai reconnu que les liquides les plus divers, tels que l'éther chlorhydrique, l'éther ordinaire, le sulfure de carbone, l'esprit-de-bois, le chlorure de carbone, l'alcool, la benzine se comportent de la même manière.

1° *Température du liquide.*

Lorsqu'on introduit dans un tube contenant un liquide surchauffé le réservoir d'un thermomètre, préalablement nettoyé pour qu'il ne provoque pas le dégagement de bulles de vapeur, le premier fait que l'on constate, c'est que la température qu'il indique est sensiblement constante si la température du milieu qui l'entoure est invariable.

La raison de ce phénomène est assez évidente : quand on plonge le tube dans le bain-marie, les couches liquides qui sont contre les parois s'échauffent les premières, deviennent plus légères, s'élèvent et viennent à la surface du liquide qui est le siége d'une évaporation très-active. La transformation en vapeur enlève au liquide non vaporisé une grande quantité de chaleur. Les couches superficielles, devenues plus denses par le refroidissement, redescendent suivant l'axe du tube jusqu'au fond et viennent remplacer les couches qui s'élèvent. Il résulte de cette circulation régulière une température qui est sensiblement uniforme et constante, comme j'ai pu le constater avec un petit thermomètre introduit dans des tubes de divers diamètres, depuis 5 millimètres, à la condition toutefois que la hauteur du liquide fût supérieure à 20 millimètres environ ; car, si

la couche liquide est moins élevée, il devient très-difficile d'en mesurer la température avec quelque exactitude.

On peut, du reste, observer ce mouvement continu et très-rapide des couches liquides, en y laissant flotter des parcelles solides de densité convenable, qui n'en provoquent pas l'ébullition si elles ont été débarrassées, au préalable, d'air adhérent; on constate aisément que ces parcelles, après s'être élevées le long des parois, descendent précipitamment quand elles ont atteint la surface du liquide.

Si l'on compare les indications du thermomètre intérieur à celles que donne le thermomètre plongé dans le bain dont la température est maintenue constante, on constate que le liquide surchauffé qui s'évapore est généralement à une température moins élevée que celle du milieu ambiant. Cela tient vraisemblablement à ce que, les liquides étant mauvais conducteurs, la chaleur ne se propage guère de l'extérieur à l'intérieur que par le transport des couches qui sont venues s'échauffer en s'élevant le long des parois du vase et aussi à ce que l'évaporation superficielle enlève au liquide une quantité de chaleur plus grande que celle qui lui arrive à travers les parois du vase.

La différence entre les températures à l'intérieur et à l'extérieur varie, toutes choses égales d'ailleurs, pour un même tube, avec la température ambiante. Pour donner une idée de la marche du phénomène, je vais indiquer quelques-unes des valeurs observées avec deux tubes de diamètres différents contenant du sulfure de carbone.

TEMPÉRATURES extérieures.	TUBE DE 14mm.		TUBE DE 6mm,15.	
	Températures intérieures.	DIFFÉRENCES.	Températures intérieures.	DIFFÉRENCES.
50°......	49°	1°	49°,8	0°,2
60......	55,4	4,4	59,7	0,3
70......	63,2	6,8	68,5	1,5
80......	72	8	78	2

On voit, par ce tableau, que la différence entre les températures extérieure et intérieure augmente pour un même tube avec la température extérieure, et, pour des tubes différents, elle est d'autant plus petite que la surface de chauffe est relativement plus considérable, c'est-à-dire que le tube est plus étroit; elle est si faible quand le diamètre du tube est de 6 millimètres, que l'on peut admettre que, pour des tubes plus étroits, cette différence est tout à fait négligeable.

2° *Vitesse de l'évaporation.*

La constance de la température du liquide qui s'évapore est déjà un indice de la régularité du phénomène; l'expérience prouve que la vitesse de l'évaporation est constante. Pour le constater, on trace au diamant, à la surface des tubes de verre, des traits équidistants et l'on frotte ensuite les traits au crayon noir gras pour qu'ils soient nettement visibles; puis, le tube contenant le liquide étant chauffé à une température constante, on note les époques auxquelles le niveau du liquide passe devant deux traits séparés par une hauteur h sur le tube cylindrique; soit t le temps qui s'écoule entre ces deux passages, on trouve que le rapport $\frac{h}{t}$ a la même valeur, quelle que soit la

hauteur initiale du liquide. Ce rapport, qui est la hauteur dont baisse le niveau du liquide pendant l'unité de temps, peut être considéré comme mesurant la *vitesse de l'évaporation* du liquide. La vitesse, ainsi mesurée, ne devra évidemment être comparée aux vitesses mesurées à d'autres températures qu'autant qu'on aura fait subir aux hauteurs observées la correction de la dilatation du liquide dans les tubes dont on fait usage.

J'ai reconnu, pour tous les liquides que j'ai essayés, l'existence d'une *vitesse d'évaporation qui demeure constante à chaque température, quelle que soit la température ambiante.* Je citerai, par exemple, l'esprit-de-bois chauffé dans un tube où il occupait une hauteur de 80 millimètres : les durées d'abaissements successifs du niveau égaux à 10 millimètres ont été, à 80 degrés, de 94, 91, 94, 93 secondes, et à 100 degrés de 38, 38, 39 et 38 secondes.

Avec le sulfure de carbone, les durées successives d'un abaissement de niveau de 5 millimètres ont été :

A 60°............	42s	41s	41s	42s	41s	43s
A 80............	38	39	38	37	39	38
A 100............	16	16	14	16	17	

Cette vitesse d'évaporation ne dépend pas de la longueur de la partie vide du tube chauffée par le bain ambiant, pourvu que cette longueur dépasse 30 à 35 millimètres ; dans ces conditions, ou bien la vapeur se dégage sans se condenser, ou bien, s'il y a condensation sur les parois du tube, les gouttes qui redescendent se volatilisent en passant sur la région chauffée et n'arrivent pas jusqu'à la surface du liquide ([1]).

([1]) Dans le cas où le tube n'est chauffé par le bain ambiant que sur une petite longueur au dessus du niveau du liquide, la vapeur qui se

Enfin *la vitesse d'évaporation est sensiblement indépendante de la nature du milieu dans lequel se dégage la vapeur*; c'est ce qui résulte des expériences suivantes. J'ai mesuré la durée de l'évaporation d'une colonne de liquide de hauteur déterminée : 1° en laissant la vapeur se dégager librement dans l'atmosphère; 2° en enflammant la vapeur à l'extrémité du tube, et voici quelques-uns des résultats que j'ai obtenus.

La durée de l'évaporation d'une colonne de sulfure de carbone de 50 millimètres de hauteur, chauffée à 90 degrés, a été deux minutes vingt-six secondes lorsque le dégagement de la vapeur s'effectuait à l'air libre, et deux minutes vingt-sept secondes lorsque la vapeur était allumée.

Dans le même tube, contenant la même hauteur du même liquide, chauffé à 100 degrés, la durée de l'évaporation a été une minute quarante-six secondes, que la vapeur fût allumée ou non.

---

condense le long des parois se rassemble sous forme de gouttes qui se déposent à la surface du liquide. Ce phénomène, signalé par M. Berthelot (*Bulletin de la Société chimique*, 2e série, t. XIII, p. 315; 1870), peut être produit à volonté dans toutes les expériences sur les liquides surchauffés, quels que soient la longueur du tube et le degré de surchauffe. Il suffit pour cela d'introduire suivant l'axe du tube une baguette de verre dont la surface a été débarrassée de poussières atmosphériques : la vapeur qui se dégage abondamment se condense le long de ce corps froid et retombe à la surface du liquide. Les gouttes ainsi obtenues dans les tubes cylindriques sont animées d'un mouvement circulaire continu et conservent sensiblement le même volume pendant un temps relativement considérable. J'en ai observé qui ont circulé à la surface d'évaporation dans des tubes de 15 millimètres de diamètre pendant plus de trois minutes, durée de l'évaporation de toute la colonne liquide contenue dans le tube. On peut se rendre compte de cette persistance en remarquant que, si la surface supérieure de la goutte émet de la vapeur, sa surface inférieure doit en même temps condenser celle qui provient de la surface liquide sous-jacente. Les liquides les plus divers se prêtent à l'observation de ces phénomènes : tels sont le sulfure de carbone, l'éther ordinaire, le chloroforme, l'alcool, etc.

Avec de l'esprit-de-bois chauffé à 100 degrés, la durée de l'évaporation d'une colonne de 60 millimètres de hauteur fut quatre minutes huit secondes, la vapeur se dégageant librement, et quatre minutes sept secondes, la vapeur étant allumée.

Dans un tube plus large, à la même température, les durées de l'évaporation, de hauteurs égales de 22 millimètres, furent quatre minutes quarante-trois secondes dans le tube ouvert à l'air libre, et quatre minutes quarante-cinq secondes dans le tube à vapeur enflammée.

3° *Influence de la surface.*

Dans le cas de l'évaporation à basses températures, on admet que, toutes choses étant égales d'ailleurs, la quantité de liquide vaporisé est proportionnelle à la surface d'évaporation, ou, ce qui revient au même, la vitesse d'évaporation est constante dans des vases cylindriques d'un diamètre quelconque. Il n'en est pas ainsi dans le cas des liquides surchauffés : on trouve une vitesse d'évaporation rapidement croissante à mesure que l'on emploie des tubes d'un diamètre plus petit.

Cet effet s'observe non-seulement avec les tubes d'un diamètre plus grand que 5 millimètres, dans lesquels il y a une différence notable entre la température du liquide intérieur et celle de l'extérieur, mais il est encore plus prononcé avec les tubes capillaires, dans lesquels le liquide est très-sensiblement à la température ambiante, comme je l'ai indiqué précédemment.

Voici, par exemple, le résultat d'expériences faites avec de l'esprit-de-bois rectifié, dont la température d'ébullition sous la pression atmosphérique était 66°,5 et qui fut

chauffé à 100 degrés dans des tubes cylindriques de diamètres très-différents :

Diamètres	15 mm	5,0 mm	3,0 mm	2,0 mm	1 mm	0,35 mm	0,2 mm
Vitesses d'évaporat.	1	2,2	2,7	3,6	10	21,90	30,0

On voit que la vitesse d'évaporation devient extrêmement grande dans les tubes capillaires. Ainsi, dans le tube de $0^{mm},2$ de diamètre, la durée observée d'un abaissement de niveau de 100 millimètres n'était que quarante secondes; en six minutes quarante secondes, le niveau eût baissé d'une hauteur de 1 mètre.

On verra, du reste, par les expériences relatées dans le paragraphe suivant, que cette influence du diamètre du tube se manifeste à des degrés différents lorsqu'on fait varier la température ambiante.

On ne pourrait songer sérieusement à attribuer cette activité de l'évaporation dans les tubes capillaires à ce que la surface libre est, en réalité, plus grande que la section du tube; car le rapport des surfaces libres dans ces divers tubes est de beaucoup inférieur au rapport des vitesses d'évaporation observées.

4° *Influence de la température.*

On admet assez généralement que la vitesse de l'évaporation des liquides exposés à l'air libre est proportionnelle à l'excès de la force élastique maxima de la vapeur à la température du liquide sur la force élastique de la même vapeur disséminée dans le milieu ambiant. Cette loi résulte des expériences faites sur l'évaporation de l'eau par Dalton, qui déterminait dans des conditions atmosphériques diverses le poids de l'eau qui s'évapore, par une surface don-

née, en un temps donné; elle n'est, du reste, regardée que comme une loi empirique, représentant le phénomène d'une manière approximative.

Dans mes expériences, le liquide, chauffé dans un tube cylindrique, se trouve en contact avec une colonne de sa propre vapeur soumise à la pression atmosphérique, dont la hauteur est d'au moins 10 centimètres et que l'on peut regarder comme transmettant au liquide la pression de l'atmosphère. Si la loi de Dalton s'applique aux liquides surchauffés, la vitesse de l'évaporation devra être proportionnelle à l'excès de la tension maxima de la vapeur à la température du liquide sur la pression atmosphérique : c'est ce que je me suis proposé de rechercher.

Mes expériences ont particulièrement porté sur le sulfure de carbone, que l'on peut obtenir dans un état de pureté parfaite, et dont les forces élastiques aux diverses températures se trouvent consignées dans le travail mémorable de M. Regnault sur les vapeurs.

Le sulfure de carbone dont je me suis servi avait été desséché par un contact prolongé sur du chlorure de calcium, et distillé plusieurs fois; il était tout à fait incolore et n'avait pas d'odeur désagréable. Je l'introduisais dans des tubes que j'avais préparés avec les soins indiqués plus haut, et sur lesquels j'avais tracé au diamant deux traits distants de 39,75 ou de 50 millimètres. Je les chauffais dans un bain d'eau agité par un courant d'air.

Au commencement de l'expérience, le niveau du liquide dépassait toujours le trait le plus élevé de 10 à 15 millimètres. Je notais l'instant précis du passage du niveau d'abord devant le trait supérieur, puis devant le trait inférieur; la différence des heures donnait la durée de l'évaporation de la colonne liquide de hauteur connue.

Pour chaque température je répétais plusieurs fois l'expérience dans le même tube, et je m'assurais que les nom-

bres obtenus étaient peu différents ; je citerai, par exemple, les observations suivantes, faites sur le sulfure de carbone dans des tubes de diamètres différents sur lesquels les deux traits étaient distants de 50 millimètres :

	Premier tube.		Deuxième tube.	
	m s	m s	m s	m s
60°.....	9,40	9,32	12,50	12,12
70°.....	5,70	5,15	6,52	6,50
80°.....	3,15	3,19	4,30	4,30
90°.....	2,26	2,26	3,12	3,10
100°.....	1,49	1,48	2,17	2,19

Pour comparer les observations les unes aux autres, il était nécessaire de ramener les hauteurs liquides à ce qu'elles eussent été si le liquide ne s'était pas dilaté. Pour faire cette correction de la dilatation, après avoir terminé les observations, je remplissais presque complétement le tube de sulfure de carbone, puis je le fermais à la lampe, en ne laissant au-dessus du niveau du liquide qu'un vide de 15 à 20 millimètres, et je portais successivement le tube tout entier aux diverses températures des expériences dans un bain de chlorure de calcium ; je notais sur une tige de verre, fixée le long du tube et divisée en millimètres, les longueurs occupées par la colonne liquide. J'ai ainsi trouvé que, pour obtenir la durée de l'évaporation, aux diverses températures, d'une quantité de liquide égale à celle qui occupait à 50 degrés l'espace compris entre les deux traits marqués sur les tubes, il fallait ajouter aux nombres observés, pour une durée représentée par 100, les quantités inscrites ci-après au-dessous des températures :

60°	70°	80°	90°	100°	110°	120°
1,13	2,47	4,01	5,65	7,51	9,56	12,04

Pour donner une idée générale du phénomène, j'ai réuni

dans le tableau suivant les résultats de plusieurs séries d'expériences réalisées à des températures espacées de 10 en 10 degrés à partir de 50 degrés, et avec cinq tubes cylindriques dont les diamètres variaient depuis $6^{mm},15$ jusqu'à $0^{mm},32$.

J'ai choisi les trois tubes les plus larges, de verre très-mince pour que la transmission de la chaleur à travers leurs parois fût aussi facile que possible, et j'ai préparé les deux autres en étirant à la lampe un certain nombre de tubes étroits, et choisissant parmi les tubes capillaires obtenus ceux qui étaient assez exactement cylindriques. Les expériences étant terminées, j'ai obtenu le diamètre de ces tubes en les coupant aux points extrêmes qui avaient été occupés par la colonne liquide dont j'avais étudié l'évaporation, et en déterminant avec la machine à diviser les diamètres des tubes en ces endroits : c'est la moyenne des deux nombres peu différents ainsi obtenus que j'ai prise pour diamètre de chaque tube.

Dans le tableau se trouvent trois colonnes de nombres correspondant à chaque tube : la première comprend les durées en secondes de l'évaporation d'une hauteur de liquide égale à la distance des deux traits, laquelle était de $39^{mm},75$: ce sont les durées observées ; la deuxième colonne comprend les mêmes durées corrigées de la dilatation du liquide depuis la température de 50 degrés, c'est-à-dire rapportées à la quantité de liquide qui à 50 degrés occupait une hauteur de $39^{mm},75$; enfin la dernière colonne comprend les quotients de ces derniers nombres par la hauteur commune $3^{c},975$, c'est-à-dire la durée de l'évaporation calculée pour une hauteur commune de 1 centimètre.

TEMPÉRATURES.	TUBE DE 6^{mm},15. — DURÉES			TUBE DE 3^{mm},95. — DURÉES			TUBE DE 2^{mm},46. — DURÉES			TUBE DE 0^{mm},60. — DURÉES			TUBE DE 0^{mm},32. — DURÉES		
	obser-vées.	corrigées.	pour 10^{mm}.	obser-vées.	corrigées.	p. 10^{mm}.	obser-vées.	corrigées.	p. 10^{mm}.	obser-vées.	corrigées.	p. 10^{mm}.	obser-vées.	corrigées.	p. 10^{mm}.
50°	4540		1142	3007		756,5	2277		572,8	820		206	434		109,2
60	1059	1071	269,4	712	720	181,1	580	586,5	147,5	216	218,4	54,4	127	128,4	32,3
70	553	566,7	142,6	411	421,1	105,9	323	331	83,2	126	129,1	32,4	75	76,8	19,3
80	332	345,3	86,8	253	263,1	66,2	214	222,6	56	84	87,4	22	52	54,1	13,6
90	239	252,5	63,5	189	199,7	50,2	155	163,8	41,2	65	68,7	17,2	37	39,1	9,8
100	173	186	46,8	131	140,8	35,4	115	123,6	31,1	50	53,7	13,5	28	30,1	7,8
110							96	105,2	26,2	41	44,9	11,2	24	26,3	6,6
120										36	40,3	10,1	21	23,5	5,9

Cherchons si ces résultats s'accordent avec la loi de Dalton et, à cet effet, considérons les valeurs assignées par M. Regnault aux forces élastiques de la vapeur de sulfure de carbone aux températures des expériences; calculons les excès de ces valeurs sur la pression atmosphérique, et exprimons ces excès en prenant pour unité l'excès correspondant à la température de 50 degrés; enfin prenons pour chaque tube le rapport des durées de l'évaporation aux diverses températures à la durée correspondant à 50 degrés, nous obtiendrons les nombres contenus dans le tableau suivant :

TEMPÉRATURES.	FORCES élastiques.	EXCÈS sur 760mm.	RAPPORTS des excès au premier.	RAPPORTS INVERSES DES DURÉES D'ÉVAPORATION. Tube de 6mm,15.	Tube de 3mm,95.	Tube de 2mm,46.	Tube de 0mm,60.	Tube de 0mm,32.
50°	857,07	97,07	1	1	1	1	1	1
60	1164,51	404,51	4,167	4,24	4,18	3,88	3,79	3,38
70	1552,09	792,09	8,159	8,01	7,14	6,88	6,36	5,66
80	2032,53	1272,53	13,109	13,16	11,43	10,23	9,36	8,03
90	2619,08	1859,08	19,152	17,98	15,07	13,90	11,98	11,14
100	3325,15	2565,15	26,426	24,40	21,37	18,45	15,26	14,00
110	4164,06	3404,06	35,068			21,86	18,39	16,54
120	5148,79	4388,79	45,214				20,40	18,51

Si l'évaporation des liquides surchauffés dans des tubes de diamètre quelconque s'effectuait suivant la loi de Dalton, tous les nombres qui figurent sur chaque ligne horizontale devraient avoir la même valeur; on voit qu'il n'en est rien, mais l'examen de ces nombres conduit à quelques remarques intéressantes.

1° Les nombres contenus dans une même colonne verticale représentent en réalité les vitesses d'évaporation du liquide exprimées en prenant pour unité la vitesse d'é-

vaporation à la température de 50 degrés. Si l'on considère d'abord les vitesses de l'évaporation dans le tube de $6^{mm},15$ de diamètre, on trouve que, jusqu'à 90 degrés, elles diffèrent peu des valeurs qui correspondent à la loi de Dalton; la différence, à 90 degrés, n'est guère que de 0,06 de la valeur de la vitesse; l'écart devient de 0,08 de cette valeur à la température de 100 degrés. On peut donc conclure de là que, pour des tubes larges et pour des températures qui ne dépassent pas la température de l'ébullition normale de plus de 30 degrés, les vitesses d'évaporation du sulfure de carbone suivent sensiblement la loi de Dalton, mais qu'elles sont inférieures aux valeurs qu'on déduirait de cette loi si l'on considère le phénomène à des températures plus élevées.

Mais, comme il résulte des expériences directes indiquées ci-dessus que, dans les tubes larges, il y a une différence sensible de température entre le milieu ambiant et le liquide qui s'évapore, et que de plus cette différence croît à mesure que la température s'élève et qu'elle atteint 2 degrés pour une température extérieure de 80 degrés, on peut, dans une certaine mesure, supposer que l'écart observé provient de ce qu'on attribue à la température du liquide une valeur trop grande.

2° Dans les tubes plus étroits, la vitesse d'évaporation augmente moins vite que ne l'indique la loi de Dalton et l'écart devient de plus en plus grand à mesure que l'on étudie le phénomène dans des tubes plus étroits.

3° Si l'on construit les courbes qui ont pour abscisses les températures comptées à partir du point normal d'ébullition, et pour ordonnées les durées de l'évaporation d'une même hauteur de liquide (corrigée de la dilatation), on trouve une série de courbes qui ont pour asymptote l'axe des temps et dont la convexité est tournée vers l'axe des températures. Celles qui correspondent aux tubes ca-

pillaires de $0^{mm},60$ et $0^{mm},32$ de diamètre, diffèrent peu d'une hyperbole rapportée à des asymptotes rectangulaires.

4° Enfin, si l'on exprime les vitesses d'évaporation dans les divers tubes et aux températures des expériences, en prenant pour unité la vitesse de l'évaporation dans le tube de $6^{mm},17$ de diamètre et à la température de 50 degrés, on trouve les nombres suivants :

TEMPÉRATURES.	TUBE de $6^{mm},15$.	TUBE de $3^{mm},95$.	TUBE de $2^{mm},46$.	TUBE de $0^{mm},60$.	TUBE de $0^{mm},32$.
50°.....	1	1,5	2,0	5,5	10,5
60.....	4,2	6,3	7,7	21,0	35,4
70.....	8,0	10,8	13,7	35,2	59,2
80.....	13,2	17,2	20,4	51,9	83,4
90.....	18,0	22,7	27,7	66,4	116,5
100.....	24,4	32,2	33,5	84,6	146,4
110.....			43,6	102,0	173,0
120.....				113,1	193,6

On voit immédiatement par ce tableau que la vitesse de l'évaporation augmente bien plus avec la température dans les tubes larges que dans les tubes étroits : ainsi, dans le tube de $6^{mm},15$, elle devient à peu près 24,5 fois plus grande quand la température s'élève de 50 à 100 degrés, tandis que pour la même variation de température la vitesse dans le tube de $0^{mm},32$ de diamètre ne devient que 14 fois plus grande.

On peut aussi juger de la rapidité avec laquelle augmente l'évaporation à la même température lorsque le diamètre du tube devient plus petit : ainsi, dans le tube le plus étroit et à la température de 50 degrés, cette vitesse est 10,5 fois plus grande que dans le tube le plus large, et 5 fois plus grande que dans le tube de $2^{mm},46$ de diamètre. Il est aisé de voir qu'on ne peut attribuer cette dif-

férence à ce que la température à l'intérieur du tube serait inférieure à la température ambiante.

J'ai, en effet, montré plus haut que, dans le tube le plus large de $6^{mm}, 15$ de diamètre, la différence des températures à l'extérieur et à l'intérieur ne dépasse pas 2 degrés lorsque la température ambiante est de 80 degrés et qu'elle diminue avec le diamètre du tube. Supposons cependant qu'il faille imputer l'effet observé à une différence de température, et admettons, pour fixer les idées, que cette différence soit nulle dans le tube de $0^{mm}, 32$ de diamètre. Nous trouvons que dans ce tube la vitesse d'évaporation est représentée à 80 degrés par 83,4, tandis que dans le tube de $2^{mm}, 46$ elle a pour valeur 20,4. Cherchons d'après cela à quelle température la vitesse de l'évaporation serait 20,4 dans le tube le plus étroit ; nous trouvons environ $53°, 5$: il faudrait donc supposer que dans un bain à 80 degrés le liquide contenu dans le tube de $2^{mm}, 46$ n'atteindrait que la température de $53°, 5$, ce qui n'est pas admissible d'après les expériences directes que je viens de rappeler.

Mais il est une circonstance à laquelle on ne peut se refuser d'attribuer une influence notable sur la vitesse de l'évaporation : c'est la plus grande valeur relative de la surface de chauffe dans les tubes plus étroits. En effet, dans un tube cylindrique de rayon r contenant du liquide s'élevant jusqu'à une hauteur h, le rapport de la surface chauffée au volume est presque rigoureusement $\frac{2\pi rh}{\pi r^2 h}$, c'est-à-dire qu'elle varie en raison inverse du rayon ; il doit donc arriver que les quantités de liquide évaporées par des étendues égales de la surface libre doivent être, toutes choses égales d'ailleurs, plus grandes quand la surface de chauffe est plus considérable, et, par suite, la vitesse de

l'évaporation doit être d'autant plus grande que le tube est plus étroit.

L'influence de cette circonstance sur la quantité de liquide évaporé par des surfaces égales n'a pas été signalée jusqu'ici dans les recherches sur l'évaporation des liquides au-dessous du point normal d'ébullition, sans doute parce qu'on a étudié le phénomène sur de grandes quantités de liquide; l'évaporation était alors assez lente pour que la chaleur nécessaire à la formation de la vapeur pût être facilement cédée par le reste du liquide qui la recevait des parois du vase et du rayonnement des corps environnants.

Dans les tubes étroits, au contraire, l'évaporation superficielle produit en chaque unité de temps un poids de vapeur qui est une fraction considérable de celui du liquide chauffé. Cette vapeur, formée aux dépens de la chaleur qui pénètre par la surface de chauffe à l'intérieur du liquide, doit être d'autant plus abondante que le poids total du liquide chauffé est moindre à surface égale. On s'explique bien ainsi que la vitesse d'évaporation soit plus grande dans le cas des tubes étroits; mais, si cette circonstance avait seule de l'influence sur le phénomène, on devrait trouver que cette vitesse varie en raison inverse du diamètre. Voyons s'il en est réellement ainsi, et pour cela calculons, d'après les valeurs données dans le tableau (page 125), les rapports des vitesses d'évaporation mesurées à la même température dans le tube le plus large, et comparons-les aux rapports inverses des diamètres. Nous trouvons ainsi les nombres compris dans le tableau suivant :

TEMPÉRATURES.	Rapports aux vitesses observées dans les tubes les plus larges des vitesses observées dans les tubes de			
	3^{mm},95.	2^{mm},46.	0^{mm},60.	0^{mm},32.
50°.......	1,50	2,00	5,50	10,50
60.......	1,49	1,82	4,95	8,34
70.......	1,34	1,71	4,39	7,39
80.......	1,31	1,55	3,93	6,34
90.......	1,26	1,54	3,69	6,47
100.......	1,32	1,37	3,47	6,00
Rapports inverses des diamètres.	1,55	2,50	10,25	19,22

On voit, à l'inspection de ce tableau, que les vitesses d'évaporation ont des valeurs inférieures à celles que l'on détermine par le calcul, en tenant compte des variations de la surface de chauffe. L'écart est faible à la température de 50 degrés pour le tube le plus large; mais il est considérable dans les tubes très-étroits, où la vitesse d'évaporation observée est à peu près moitié de la vitesse calculée; il augmente du reste notablement avec la température. Peut-être pourrait-on se rendre compte de cette circonstance en remarquant que, la production de la vapeur qui doit passer par la même section du tube étant plus abondante dans les tubes étroits, le dégagement se trouve gêné par les faibles dimensions du tube; peut-être aussi faut-il faire entrer en ligne de compte l'adhérence des parois du tube pour le liquide qui s'ajouterait à l'effet précédent pour empêcher la vitesse d'évaporation de prendre la valeur qui correspondrait à la grandeur de la surface de chauffe.

SUR LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DU CARBONE, DU BORE ET DU SILICIUM;

Par M. F. WEBER,
(Extrait par M. Bertin.)

La *chaleur atomique* ou la chaleur spécifique des atomes s'obtient en multipliant le poids atomique des corps par leur chaleur spécifique. Dulong et Petit remarquèrent pour la première fois, en 1819, que ce produit était constant pour les treize corps simples solides dont ils avaient déterminé la chaleur spécifique. La chaleur atomique de ces corps était à peu près égale à 6, en prenant 16 pour le poids atomique de l'oxygène.

Les nombreuses recherches entreprises par M. Regnault, de 1840 à 1862, ont confirmé la loi de Dulong et Petit. Le tableau final qui les résume, contient trente-deux corps simples solides. Leur chaleur atomique est en moyenne 6,4, avec des écarts extrêmes qui la portent à 6,7 pour le sodium, et la font descendre à 5,8 pour l'aluminium et le phosphore. Seulement trois corps font exception : le silicium, le bore et le carbone, dont les chaleurs atomiques sont respectivement : 4,8, 2,7 et 1,8, quand on étudie ces corps à l'état cristallisé et qu'on leur attribue pour poids atomiques les nombres 28, 11 et 12.

Mais ces trois corps se présentent à l'observateur sous des états bien différents ou, comme on dit, avec des modifications allotropiques considérables, et l'on pouvait penser que ces modifications apporteraient des changements notables dans les chaleurs spécifiques. C'est, en effet, ce que montrèrent d'une manière incontestable les expériences de M. Regnault et de plusieurs autres physiciens. Sans entrer dans le détail de ces expériences, contentons-nous de les

résumer et de les comparer entre elles dans le tableau suivant :

Chaleurs spécifiques du carbone, du bore et du silicium.

	REGNAULT (¹). De 15° à 100°.	WULNER et BETTENDORFF (²). De 24° à 70°.	KOPP (³). De 21° à 52°.	DE LA RIVE et MARCET (⁴). De 6° à 15°.
Charbon de bois	0,2415	//	//	0,1650
Charbon des cornues à gaz	0,2004	0,1960	0,185	//
Graphite naturel	0,1977	0,1881	0,174	//
Graphite des hauts-fourneaux	0,1970	0,1861	0,166	//
Diamant	0,1469	0,1429	//	0,1192
Bore amorphe	//	//	0,254	//
Bore graphitoïde	0,2352	//	//	//
Bore cristallisé	0,2574	//	0,230	//
Silicium amorphe	//	//	0,214	//
Silicium fondu	0,1750	//	0,138	//
Silicium cristallisé	0,1787	//	0,165	//

(¹) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. I, p. 204, et t. LXIII, p. 1; 1841 et 1861.
(²) *Annales de Poggendorff*, t. CXXXIII, p. 293; 1868.
(³) *Annales de Liebig*, 3ᵉ supplément; 1864-1865.
(⁴) *Annales de Chimie et de Physique*, 3ᵉ série, t. II, p. 121; 1841.

Les nombres de la première colonne sont ceux de M. Regnault; mais les autres ont été corrigés de l'influence de la température sur la chaleur spécifique de l'eau qui avait d'abord été prise égale à l'unité.

Un simple coup d'œil jeté sur le tableau suffit pour faire voir que les chaleurs spécifiques de nos trois corps ne sont pas constantes, mais qu'elles augmentent avec la température. Déjà M. Weber, en 1872 (¹), avait déterminé la formule de

(¹) *Annales de Poggendorff*, t. CXLVII, p. 317-324.

la chaleur spécifique du diamant, et montré qu'elle variait plus rapidement que celle de tous les autres corps. On était donc porté à croire que les chaleurs spécifiques du carbone, du bore et du silicium pourraient bien augmenter avec la température jusqu'à une certaine limite, où elles rentreraient dans la loi de Dulong. Ce serait un résultat analogue à celui qu'a présenté la densité du soufre, qui n'est rentrée dans les lois générales de la Chimie que lorsqu'on l'a prise à une température élevée.

Il était donc de la plus haute importance de déterminer par des expériences précises les chaleurs spécifiques du carbone, du bore et du silicium à toutes les températures et de s'assurer si réellement ces chaleurs spécifiques finissent par devenir constantes à une température élevée; tel est l'objet du présent Mémoire.

L'échelle des températures devant être très-étendue, de — 80 à + 1000, il en est résulté des difficultés très-grandes et les recherches se sont divisées naturellement en deux parties, suivant qu'on opérait au-dessous ou au-dessus de 300 degrés.

1° *Détermination des chaleurs spécifiques de —80° à +300°.*

Les températures ont été déterminées directement sur le thermomètre à air au-dessous de zéro, et sur le thermomètre à mercure comparé au thermomètre à air de zéro à 300 degrés. Le corps était chauffé dans un tube de verre entouré de coton et renfermé dans un second tube.

Au-dessous de zéro on a obtenu seulement deux températures, celle de — 79,7 avec l'acide carbonique solide, et celle de —21°,3 avec un mélange de 1 partie de sel marin et de 3 parties de neige. De zéro à 300 degrés on a chauffé le corps dans un bain d'huile.

Les quantités de chaleur ont été mesurées avec le calo-

rimètre à glace de Bunsen, que nous avons décrit avec détails dans ces *Annales* (1). La quantité d'eau qui doit recevoir le corps chaud devant augmenter avec le poids et la température de ce corps, M. Weber a employé successivement trois calorimètres contenant 8,16 et 30 grammes d'eau : cette eau était remplacée par de l'alcool, quand le corps à immerger, au lieu d'être chaud, était refroidi au-dessous de zéro.

L'auteur a apporté au procédé de M. Bunsen une légère modification. Se méfiant des formules qui donnent la capacité calorifique de l'eau à toute température, au lieu de mesurer la calorie par la chaleur abandonnée par un certain poids d'eau chaude, il l'a déterminée par l'immersion d'un certain poids de spath, dont il avait mesuré directement la chaleur spécifique, 0,2061.

2° *Détermination des chaleurs spécifiques pour les températures élevées.*

N'ayant pas de thermomètre à air qui lui permît de dépasser le rouge, M. Weber a déterminé les températures élevées par le procédé ancien, qui consiste à mesurer l'échauffement produit dans une masse d'eau froide par l'immersion d'un poids connu de platine chaud. Il faut pour cela connaître la chaleur nécessaire pour échauffer 1 gramme de platine de zéro à toute température du thermomètre à air, chaleur qui est donnée par la formule de Pouillet (2)

$$Q = 0,03237\,t + 0,0000041\,t^2.$$

L'auteur admet cette formule comme suffisamment

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIII, p. 50; 1871.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. III, p. 782; 1836.

exacte, malgré les objections que l'on a faites au thermomètre à air de Pouillet, qui lui paraissent n'avoir pas d'importance dans ce cas : voici maintenant comment il procédait.

Deux tubes de platine réunis par une traverse en platine étaient chauffés en même temps à une température inconnue T. Le premier contenait un poids P′ de platine ($32^{gr},39$), et l'autre un poids P de la substance capable d'absorber à peu près la même quantité de chaleur que le premier. La température obtenue, on versait le platine et le corps dans deux calorimètres en cuivre mince, voisins et aussi identiques que possible, et l'on déterminait la chaleur gagnée par ces calorimètres avec les précautions recommandées dans ce cas.

Le calorimètre, dans lequel était tombé le platine, contenait un poids d'eau égal à M′ (y compris le vase, le thermomètre et l'agitateur évalués en eau); il s'échauffait de la température initiale t jusqu'à une température maximum θ', pendant que le poids P′ de platine se refroidissait de T à θ'. On avait donc T par l'équation

$$M'(\theta' - t) = P'[0,03237(T - \theta') + 0,0000041(T^2 - \theta'^2)].$$

Pendant ce temps le second calorimètre, dont la masse évaluée en eau M était voisine de M′, s'échauffait jusqu'à une température θ voisine de θ', et l'on avait la chaleur spécifique moyenne du corps de θ° à T° par l'équation

$$M(\theta - t) = Pc(T - \theta).$$

Il est bien entendu que l'immersion dans l'eau froide n'a produit aucun dégagement de vapeur.

3° *Calcul de la chaleur spécifique.*

Nous voilà donc en possession d'un certain nombre de résultats qui nous font connaître la chaleur Q dégagée par

1 gramme de la substance en se refroidissant de la température initiale T à la température finale θ, qui était zéro dans le calorimètre de Bunsen.

En divisant Q par $T-\theta$ nous aurons la chaleur spécifique moyenne, et nous verrons tout d'abord qu'elle n'est pas constante; mais ce n'est pas là la chaleur spécifique vraie : celle-ci est représentée par la dérivée $\frac{dQ}{dt}$ ou par le rapport de la chaleur absorbée à l'échauffement produit, quand la température varie infiniment peu. Ce rapport est sensiblement le même que celui des variations finies $\frac{\Delta Q}{\Delta t}$, quand ces variations ne sont pas très-grandes, comme dans nos expériences. En d'autres termes, la chaleur spécifique vraie $\frac{dQ}{dt}$ est le coefficient de la tangente à la courbe $Q=f(t)$, et ce coefficient est le même que celui de la droite qui peut remplacer la courbe entre deux points voisins.

Si donc on a déterminé les quantités de chaleur Q, Q', Q'',... nécessaires pour échauffer 1 gramme du corps depuis la température θ jusqu'à des températures T, T', T'',... qui ne sont pas trop éloignées les unes des autres, les rapports

$$\frac{Q'-Q}{T'-T}, \frac{Q''-Q'}{T''-T'}, \ldots$$

représenteront les chaleurs spécifiques vraies c, c',... aux températures moyennes

$$t=\frac{T+T'}{2}, \; t'=\frac{T'+T''}{2}, \ldots.$$

C'est ainsi qu'ont été calculées les chaleurs spécifiques portées dans la dernière colonne des tableaux suivants.

I.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DU CARBONE.

A. *Chaleur spécifique du diamant et du graphite.*

L'auteur a opéré d'abord sur six diamants pesant ensemble $3^{gr},562$; il les a employés tous à la fois dans le calorimètre de Bunsen. Dans les hautes températures, il s'est servi de sept autres diamants dont il a pris des poids qui ont varié de $3^{gr},036$ à $3^{gr},802$. Chaque expérience a été répétée 3 fois avec le calorimètre de Bunsen, et seulement 2 fois pour les températures élevées. Voici les moyennes obtenues pour 1 gramme de diamant.

La dernière colonne contient les chaleurs spécifiques du graphite compacte.

	Température finale θ.	Température initiale T.	Chaleur pour 1 gramme Q.	Chaleur spécifique moyenne $\frac{Q}{T-\theta}$.	Température moyenne $t=\frac{T+T'}{2}$.	Chaleur spécifique $c=\frac{Q-Q'}{T'-T}$.	Chaleur spécifique du graphite.
1	0	−79,7	−5,736	0,0720	−50,5	0,0635	0,1138
2	0	−21,2	−2,024	0,0953	−10,6	0,0955	0,1437
3	0	21,4	2,414	0,1128	+10,7	0,1128	0,1604
4	0	45,35	5,568	0,1228	33,4	0,1318	
5	0	71,2	9,529	0,1339	58,3	0,1532	0,1990
6	0	99,8	14,576	0,1461	85,5	0,1765	
7	0	180,2	32,41	0,1799	140	0,2218	0,2542
8	0	232,0	46,57	0,2006	206,1	0,2733	0,2966
9	0	282,0	61,70	0,2187	247,0	0,3026	0,3250
10	22,5	510,2	147,2	0,3021	606,7	0,4408	0,4454
	22,5	528,5	152,6	0,3016			
11	22,5	686,5	224,4	0,3380	806,5	0,4489	0,4539
	22,5	702,0	229,6	0,3374			
12	22,5	914,8	326,1	0,3655	985,0	0,4589	0,4670
	22,5	922,8	329,4	0,3658			
13	22,5	1043,5	384,4	0,3769			
	22,5	1058,9	392,7	0,3787			

Ce tableau donne tous les résultats qu'on espérait. On y voit que la chaleur spécifique du diamant augmente avec la température, bien plus que celle de tout autre corps solide, mais que cette augmentation paraît avoir une limite : car, de 600 à 1 000 degrés, les variations de la chaleur spécifique deviennent insignifiantes.

Il en est de même du graphite, à propos duquel il faut encore remarquer que sa chaleur spécifique, d'abord plus grande que celle du diamant dans les températures basses, s'en rapproche de plus en plus à mesure que la température s'élève.

La marche du phénomène s'aperçoit encore mieux sur les courbes qui accompagnent ce Mémoire : on y a pris pour abscisses les températures moyennes et pour ordonnées les chaleurs spécifiques. Les parties pleines de la courbe ont été déterminées par l'expérience ; les parties ponctuées servent à raccorder les premières.

Nous voilà donc amenés à reconnaître que la chaleur spécifique du carbone n'est constante que dans les températures élevées. Elle doit être très-voisine de 0,4589 pour le diamant, et de 0,4670 pour le graphite. Ces deux nombres, multipliés par le poids atomique du carbone, qui est 12, donnent pour produits 5,5 et 5,6.

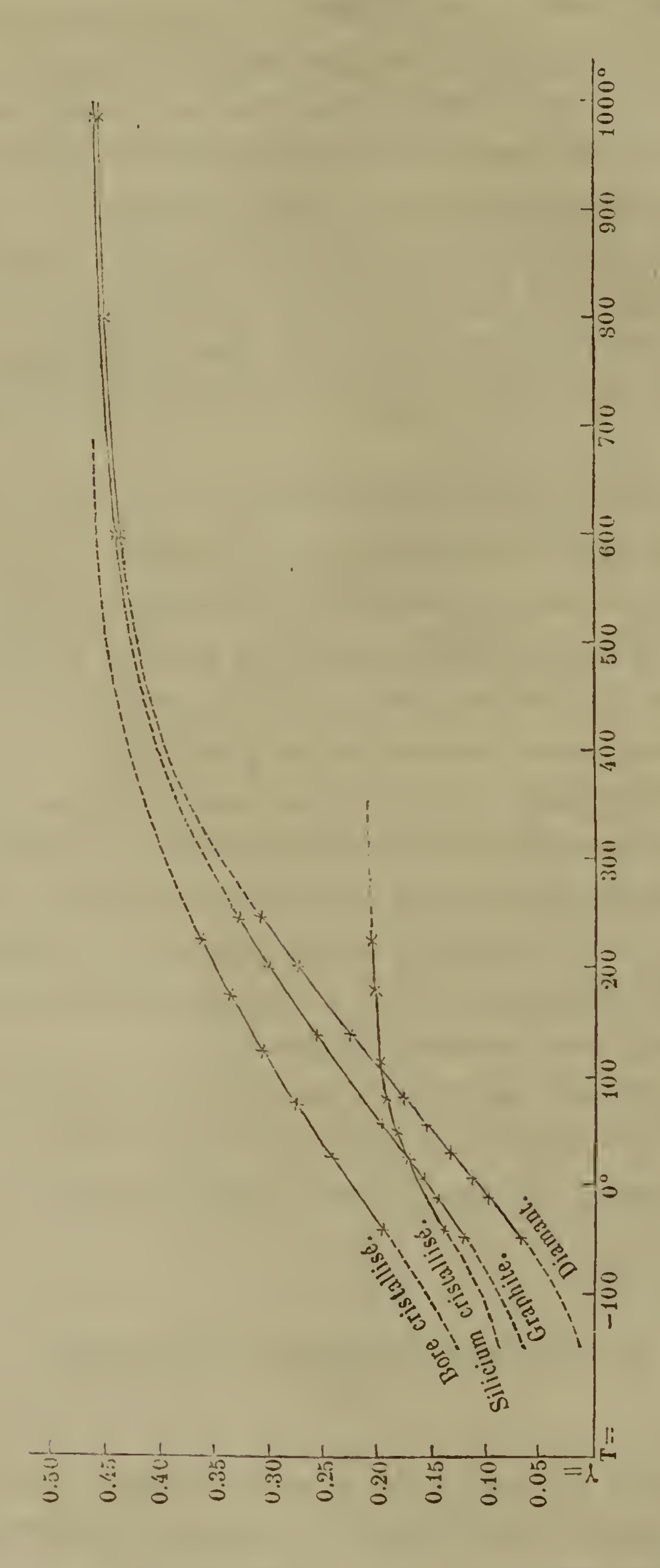
Le carbone suit donc la loi de Dulong et Petit aussi bien que les autres éléments à poids atomiques faibles, tels que l'aluminium et le phosphore, dont la chaleur atomique est 5,8.

B. *Chaleur spécifique du charbon.*

M. Weber a profité de la circonstance pour étudier aussi les chaleurs spécifiques de quelques variétés de charbon, et notamment des deux suivantes :

1° Un charbon amorphe qui se trouve en masses arron-

dies dans le calcaire granulaire de Wunsiedel, dans le



Fichtelgebirge. Ce charbon est très-pur, il ne donne que 0,33 pour 100 de cendres : il a à peu près la densité du

graphite lamellaire, et n'absorbe pas les gaz. L'auteur n'a pu opérer que sur $0^{gr},677$.

2° Un charbon de bois poreux, mais bien purifié par les acides, et garanti contre l'absorption par son occlusion dans un tube de verre.

Les chaleurs spécifiques obtenues sont les suivantes :

TEMPÉRATURE de zéro à	GRAPHITE lamellaire.	CHARBON amorphe dense.	CHARBON de bois.
22	0,1605	//	0,1653
99	0,1904	0,1906	0,1935
225	0,2350	0,2340	0,2385

Il semble donc que ces trois espèces de charbon ont la même chaleur spécifique à la même température, et qu'il n'y a réellement, au point de vue des propriétés thermiques, que deux espèces de carbone, le carbone transparent (diamant) et le carbone opaque (graphite, charbon amorphe, etc.). Ce résultat est en désaccord avec les expériences de M. Regnault, qui a trouvé pour le charbon poreux une chaleur spécifique plus grande (0,2415) que pour le graphite (0,1977). Suivant M. Weber, la première serait trop grande de toute la chaleur que dégage le charbon poreux par son immersion dans l'eau.

II.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DU BORE CRISTALLISÉ.

L'auteur a opéré sur $0^{gr},671$ de bore. Cette masse se composait de 200 cristaux choisis, petits octaèdres de 1 à 2 millimètres de long. Ils n'étaient pas tout à fait purs et contenaient des traces d'aluminium provenant de leur préparation.

Ces petits cristaux étaient renfermés dans une petite feuille d'étain du poids de $0^{gr},1$, dont la chaleur spécifique est

$$C = 0,0533 + 0,00002346\,T.$$

Seulement, dans la dernière expérience où l'échauffement dépassait le point de fusion de l'étain, on l'a remplacé par une ampoule de verre dont la chaleur spécifique moyenne est de 0,2141.

Le calorimètre était toujours celui de Bunsen : chaque expérience était répétée 3 fois. Voici les résultats définitifs obtenus :

Température finale θ.	Température initiale T.	Chaleur par gramme Q.	Chaleur spécifique moyenne $\frac{Q}{T}$.	Température spécifique moyenne $\frac{T+T'}{2}$.	Chaleur spécifique vraie $\frac{Q'-Q}{T'-T}$.
0	−79,2	−15,166	0,1915	39,6	0,1915
0	+53,32	+12,701	0,2382	26,6	0,2382
0	100,06	25,495	0,2548	76,7	0,2737
0	151,6	41,311	0,2725	125,8	0,3069
0	202,9	58,638	0,2890	177,2	0,3378
0	263,6	80,872	0,3068	233,2	0,3663

On voit donc que la chaleur spécifique du bore augmente avec la température comme celle du carbone. Quand on trace les deux courbes, elles paraissent même tout à fait semblables ; mais s'ensuit-il que la chaleur spécifique du bore tende vers une limite comme celle du carbone ? Non du tout, et c'est bien arbitrairement que l'auteur a prolongé la courbe réelle par une ligne ponctuée, dont l'ordonnée paraît tendre vers 0,5. C'est bien arbitrairement, par conséquent, qu'il attribue au bore une chaleur spécifique de 0,5 et une chaleur atomique de 5,5. Le manque d'appareils, dit-il, ne lui a pas permis de pousser plus loin ses

recherches; mais, en suspendant ses recherches, il aurait dû suspendre ses conclusions. Pour le moment, il faut reconnaître qu'il n'y a rien de démontré pour le bore.

III.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DU SILICIUM CRISTALLISÉ.

L'auteur a opéré sur 1gr, 123 de silicium formé de cristaux de 1 à 3 millimètres de long, choisis avec soin dans une masse 10 fois plus considérable. Ces cristaux étaient renfermés dans une feuille d'étain de 0gr, 2, et le petit paquet suspendu à un fil de platine de 0gr, 5. Le calorimètre employé était toujours celui de Bunsen, et chaque expérience était répétée 3 fois.

Température finale θ.	Température initiale T.	Chaleur par gramme Q.	Chaleur spécifique moyenne $\frac{Q}{T}$.	Température moyenne $\frac{T+T'}{2}$.	Chaleur spécifique vraie $\frac{Q'-Q}{T'-T}$.
0	−79,7	−10,839	0,1360	−39,8	0,1360
0	+43,13	7,319	0,1697	+21,6	0,1697
0	71,07	12,441	0,1750	57,1	0,1833
0	100,9	18,111	0,1795	86,0	0,1901
0	156,6	26,051	0,1855	128,7	0,1964
0	212,0	40,190	0,1896	184,3	0,2011
0	252,3	48,366	0,1917	232,4	0,2029

Ici il n'y a plus d'objection. La chaleur spécifique du silicium varie d'abord très-rapidement jusque vers 200; mais, à partir de là, elle n'est pas plus variable que celle de tous les métaux. Si l'on suppose qu'elle augmente de 232 à 300, comme elle a augmenté de 184 à 232, on aurait à cette limite C = 0,2055. Mais il n'est pas même nécessaire de cette hypothèse pour faire rentrer le silicium dans

la loi de Dulong et Petit, car, son poids atomique étant 28, on a :

Température.	Chaleur spécifique.	Chaleur atomique,
184	0,2011	5,63
232	0,2029	5,68
300	0,2055	5,75

En résumé, si l'on prend, comme cela est naturel, la chaleur spécifique du silicium, du carbone et du bore à la température où elle est constante ou, du moins, pas plus variable que celle des métaux, on a, pour ces trois corps :

	Silicium.	Carbone.	Bore.
Chaleur spécifique....	0,203	0,467	0,500?
Poids atomique......	28	12	11
Chaleur atomique.....	5,7	5,6	5,5?

Le résultat est certain pour le silicium et le carbone; il est seulement probable pour le bore.

Ainsi s'évanouissent les anomalies de la loi de Dulong et Petit, et l'on peut dire maintenant que la chaleur atomique de tous les corps simples solides est à peu près constante, et comprise entre 5,5 et 6,7. Si elle n'est pas absolument constante, il faut remarquer que :

Les poids atomiques varient de.............	1 à	30
Et les chaleurs spécifiques, de..............	1 à	7
Tandis que leurs produits varient seulement de.	1 à	1,2

C'est dans cette constance relative que consiste la loi de Dulong et Petit.

INFLUENCE DE L'AIR COMPRIMÉ SUR LES FERMENTATIONS;

PAR M. PAUL BERT.

Mémoire présenté à l'Académie des Sciences, le 28 juin 1875.

J'ai eu l'honneur de soumettre au jugement de l'Académie une série d'expériences desquelles il résulte que l'air comprimé à un certain degré tue rapidement les animaux et les végétaux. Chez les animaux à sang chaud, cette mort est accompagnée de convulsions violentes, comparables à celles que produisent le tétanos ou la strychnine. La mort frappe également les animaux aériens et les animaux aquatiques, les vertébrés et les invertébrés; elle atteint les végétaux phanérogames ou cryptogames, ceux qui fabriquent à l'aide de la chlorophylle les matières organiques, comme ceux qui vivent aux dépens de ces substances déjà formées; l'air comprimé détruit les moisissures et s'oppose à la germination.

J'ai montré que cette action si universelle est due non à la pression de l'air considéré comme agent physico-mécanique, mais à la tension de l'oxygène comprimé, si bien que l'oxygène pur, à la pression normale, donne les mêmes effets que l'air sous 5 atmosphères de pression; que l'action de 10 atmosphères d'air peut être remplacée par celle de 2 atmosphères d'oxygène, et ainsi de suite.

Des expériences plus récentes m'ont fait voir en outre que l'oxygène à forte tension exerce son action redoutable non-seulement sur les animaux pris dans leur ensemble, mais sur les divers éléments anatomiques qui les constituent. C'est ainsi que, dans l'air comprimé, les muscles perdent beaucoup plus rapidement leur contractilité qu'à la pression normale, et qu'il en est de même pour l'excita-

bilité nerveuse et les propriétés réflexes de la moelle épinière. C'est ainsi encore que des parties, séparées du corps d'animaux à sang chaud et greffées ensuite sous la peau, suivant une méthode que j'ai autrefois exposée, ne reprennent pas vie lorsqu'elles ont été au préalable soumises à l'action de l'oxygène à forte tension.

En cherchant à pénétrer dans l'intimité du mécanisme de la mort dont sont ainsi frappés les êtres vivants, j'ai constaté ce fait curieux que, sous l'influence de l'oxygène à forte tension, les combustions corrélatives du mouvement vital sont ralenties ou même arrêtées, suivant le degré de la tension. Ainsi la quantité d'oxygène absorbé dans un temps donné, la quantité d'acide carbonique exhalé, la quantité d'urée excrétée, diminuent considérablement quand on soumet les animaux à l'influence de l'air fortement comprimé; d'où résulte, chez les animaux à sang chaud, un abaissement notable de la température du corps; en d'autres termes, une oxygénation trop forte du sang et des tissus en arrête l'oxydation.

Comme toutes les recherches de la Physiologie tendent à rapprocher les modifications chimiques qui se passent dans la profondeur des organes de celles qui sont désignées par l'expression générale de *fermentation*, j'ai été naturellement conduit à étudier l'influence sur ces dernières de l'oxygène sous forte tension. C'est sur ce point important que j'ai l'honneur d'appeler tout spécialement aujourd'hui l'attention de l'Académie.

Quelque idée théorique qu'on se fasse sur la cause des phénomènes complexes désignés sous le nom de *fermentation*, tout le monde est d'accord aujourd'hui, je crois, pour reconnaître qu'il en est de deux natures distinctes : les uns sont corrélatifs, sinon consécutifs, au développement d'êtres vivants de dimensions microscopiques, dont les différentes espèces semblent être, dans l'état ordinaire des choses, en rapport constant avec la destruction et la

production de certaines substances chimiques. Les agents capables de tuer ces êtres vivants, et par exemple la chaleur, l'alcool, les substances dites *antiseptiques*, arrêtent ces fermentations, dont l'activité est proportionnelle au nombre d'êtres vivants qui se sont développés; les autres sont dues à l'action de substances organiques non figurées, que l'alcool précipite, sans les détruire, de leurs dissolutions aqueuses, et qui agissent avec une rapidité singulière sur les matières dites *fermentescibles*, sans qu'on puisse établir un rapport net entre leur quantité et l'activité de la fermentation. J'emploierai, comme l'ont fait beaucoup d'auteurs, l'expression de *fermentations proprement dites* pour désigner les premiers phénomènes et, pour les seconds, celle de *fermentations diastasiques* : j'ai étudié successivement, sur les unes et sur les autres, l'action de l'oxygène à forte tension.

Parmi les fermentations proprement dites, l'une des plus intéressantes à coup sûr, depuis les recherches de M. Pasteur, est la putréfaction, dont les diverses phases sont liées, comme l'a montré cet éminent maître, au développement d'animalcules du groupe des vibrions.

Or des expériences multiples m'ont fait voir que, suivant la pression à laquelle on l'emploie, l'air comprimé ralentit, arrête ou supprime définitivement et la putréfaction et les oxydations qui l'accompagnent. Le ralentissement commence à se manifester dans l'air comprimé à 5 atmosphères, ou encore dans l'oxygène pur, sous la pression normale. Il est de plus en plus net au fur et à mesure que la pression augmente. On me permettra de citer un exemple :

Un morceau de muscle est soumis, du 29 juillet au 3 août, à une tension d'oxygène correspondant à 23 atmosphères d'air; au bout de ce temps, il ne présente aucune odeur, et l'analyse chimique montre qu'il n'a consommé que 380 centimètres d'oxy-

gène; un morceau, de même poids et de même forme, suspendu au sommet d'une vaste cloche, pleine d'air à la pression normale, répand une odeur infecte et est couvert de moisissures : il a consommé tout l'oxygène de la cloche, c'est-à-dire 1185 centimètres.

Si l'on élève encore plus la tension de l'oxygène, non-seulement la putréfaction, mais l'oxydation du tissu est complétement arrêtée :

Du 19 décembre au 8 janvier un morceau de muscle pesant 45 grammes est soumis à une tension d'oxygène correspondant à 44 atmosphères d'air (10 atmosphères d'un air à 88 pour 100 d'oxygène). Au bout de ce temps il n'exhale aucune odeur; il n'a pas, pendant ces vingt jours, absorbé trace d'oxygène, ni formé trace d'acide carbonique. Un semblable fragment, maintenu dans l'air ordinaire à la pression normale, est en putréfaction complète, et a consommé $3^{lit},4$ d'oxygène.

La viande ainsi soumise à l'air comprimé conserve son aspect, sa fermeté, sa structure histologique; la couleur seule a changé et est devenue d'un jaune ambré. Elle a pris une réaction acide, fait sur lequel je reviendrai tout à l'heure. La cuisson y développe une légère odeur qui n'est pas sans analogie avec celle des viandes marinées. J'ai pu manger des côtelettes de mouton conservées ainsi, depuis un mois, dans l'oxygène comprimé correspondant à 44 atmosphères d'air; elles avaient simplement un goût un peu fade.

Lorsque l'oxygène à haute tension a agi de la sorte, pendant plusieurs jours, sur des fragments de muscles, on peut laisser échapper le gaz en excès de pression, sans que la putréfaction s'empare de ces matières si facilement altérables, et qu'on peut ainsi conserver indéfiniment à la pression normale. Mais, pour que l'expérience réussisse à coup sûr, il est indispensable de remplir deux conditions principales : il faut d'abord empêcher l'air extérieur et les

matières qu'il tient en suspension de pénétrer dans les flacons; il faut, de plus, que les parois de ceux-ci aient été mouillées pendant la période de compression : je reviendrai dans un moment sur l'explication de ces précautions nécessaires.

Pour y satisfaire j'introduis la viande en lamelles minces dans des matras à long col, que j'étire à la lampe après avoir ajouté un peu d'eau; j'agite et, avant de placer le matras dans l'appareil à compression, je brise la pointe étirée. La compression terminée, je ferme rapidement d'un coup de chalumeau l'orifice capillaire qui a suffi pour permettre à l'air de pénétrer.

Avec ces précautions, la réussite de l'expérience est certaine.

On peut encore, au lieu d'étirer le flacon à la lampe, comme je viens de le dire, le fermer simplement à l'aide d'un bouchon percé d'un trou d'épingle, trou que l'on oblitère ensuite avec de la cire à cacheter.

C'est par ce procédé qu'a été préparé le matras que j'ai l'honneur de mettre sous les yeux de l'Académie, qui a séjourné, du 28 mai au 26 juin, dans l'air comprimé et dont la viande ne s'est nullement putréfiée; le témoin resté dans un matras semblable dans l'air à la pression normale est au contraire en pleine décomposition.

Mais, lorsqu'on opère ainsi, il arrive fréquemment que, quelques jours, quelques semaines ou même quelques mois après la décompression, la putréfaction apparaît tout à coup dans la viande jusque-là intacte; mais ce fait n'est pas constant, et je puis précisément montrer à l'Académie un flacon fort mal fermé, par un bouchon vieux, et sur lequel je ne pouvais compter, qui, cependant, depuis le 26 juin de l'année dernière, contient une lamelle de viande nullement altérée; je n'ai pas besoin de dire que le *témoin* est à l'état de putrilage infect et informe.

La viande qui, après avoir été ainsi comprimée, est ra-

menée à la pression normale, recommence à consommer de l'oxygène, sans se putréfier cependant; mais, si on la laisse à l'air libre, ou si l'on y sème quelques poussières, la putréfaction s'en empare rapidement.

Je ne crois pas m'écarter imprudemment des faits en concluant de ce qui précède que l'oxygène, sous une tension suffisamment élevée, tue les vibrions capables d'engendrer la putréfaction, à la condition que ces vibrions soient mouillés; mais il ne fait pas perdre à la viande sa putrescibilité, qui se manifeste lorsque des vibrions sains apportés par l'air ou retenus sur les bouchons, sur les parois des flacons, entrent en contact avec elle.

Ce que je viens de dire du tissu musculaire est vrai de toutes les matières organisées ou organiques, nerfs, moelle épinière, cerveau, foie, rate, sang, gélatine, etc... Je présente à l'Académie un œuf battu qui a été soumis, du 28 mai au 26 juin, à l'action de l'air comprimé, et qui a conservé son aspect normal, sous la seule réserve que la matière colorante du jaune s'est un peu diffusée dans le blanc; il ne s'est développé aucune odeur, tandis que l'œuf témoin sent affreusement mauvais, s'est pris en une masse noire et verdâtre et est couvert de moisissures.

Les altérations de l'urine, dues, comme l'a montré M. Van Tieghem, à l'action d'une torulacée particulière, sont également arrêtées à tout jamais par l'air comprimé, employé comme il vient d'être dit ci-dessus. Voici, dans un matras, de l'urine qui a séjourné à côté de l'œuf dont je viens de parler : elle n'a changé ni d'aspect, ni de couleur, et mes expériences antérieures me permettent d'affirmer que la quantité d'urée n'y a point varié; le témoin est trouble, infect, alcalin, et ne contient plus trace d'urée.

Pour le vin, mêmes résultats. Je sème à la surface soit du *mycoderma aceti*, soit du *mycoderma vini*, et le soumets à l'air comprimé. Les moisissures sont tuées, tombent

au fond et se mélangent au dépôt, généralement abondant, de matières colorantes que détermine la suroxygénation du vin. L'analyse chimique montre que le liquide a conservé la même richesse en alcool et en acide acétique qu'avant l'expérience; mais il a subi certaines modifications qui peuvent, suivant l'énergie ou la durée de la compression, soit lui donner un goût de vieillissement agréable, soit l'abaisser à une platitude complète, avec une légère amertume. Je présente ici un flacon qui a subi les mêmes épreuves que ceux dont je viens de parler.

Je pourrais multiplier les exemples. Je me contente de mettre sous les yeux de l'Académie quelques flacons contenant les uns des fruits (fraises, cerises); un autre, des fragments de pain mouillé; un autre, une solution d'empois d'amidon, toutes substances sur lesquelles se développent avec une grande rapidité un très-grand nombre de ferments ou de mucédinées, comme le prouvent les témoins laissés à l'air libre; et cependant ces substances, dont quelques-unes (cerises, pain) sont là depuis un an juste, ne laissent apercevoir aucune altération apparente.

Le lait, que je n'ai pas manqué de mettre en expérience, présente une particularité qui mérite d'arrêter un instant l'attention. L'air comprimé y empêche le développement des moisissures et des vibrions, qui finissent par le faire jaunir ou noircir et lui donner une odeur infecte : c'est ce que montre ce flacon, conservé depuis plusieurs mois, mais il ne l'empêche pas de se coaguler : à peine, aux plus hautes tensions que j'aie pu employer, ai-je observé un léger retard dans la coagulation.

Cette intéressante exception souffre une explication qui n'est pas dénuée de vraisemblance. Il faut à l'oxygène comprimé un certain temps pour agir; lorsque, par exemple, au lieu d'employer de l'urine seule dans la compression, on lui ajoute quelques parcelles de ce papier-Musculus où sont attachées en masse des *torula* desséchées, papier qui

donne presque immédiatement naissance à un dégagement de gaz, l'air comprimé n'agit pas assez vite pour empêcher la transformation de l'urée en carbonate d'ammoniaque. La même chose s'observe pour une solution de glucose additionnée de levûre de bière; celle-ci commence son action malgré l'air comprimé, mais elle est singulièrement ralentie. Il arrive sans doute quelque chose d'analogue pour le ferment lactique, qui détermine en peu d'heures la coagulation du lait.

Peut-être, cependant, cette acidification du lait n'est-elle pas sans rapport avec une observation générale, faite sur les autres substances organiques, et dont je dois dire un mot.

La viande soumise à l'action de l'air comprimé prend, au bout de quelques jours de compression, une réaction nettement acide, due à une substance soluble dans l'eau, et qu'une ébullition prolongée ne chasse ni ne détruit. Il en est de même pour les œufs, qui, à la longue, s'acidifient également et se coagulent sans odeur; de même pour le pain mouillé, pour l'amidon cru ou cuit en suspension dans l'eau. Les analyses chimiques très-incomplètes qui ont pu être tentées sur les très-petites quantités de matières dont je disposais indiquent d'une manière à peu près certaine la présence de l'acide lactique dans tous les cas, et peut-être, pour les substances amylacées, celle de l'acide acétique et de l'acide formique. Mais je ne suis pas en état d'insister aujourd'hui sur ce point, qu'il doit me suffire d'avoir indiqué.

En considérant les fermentations nombreuses que j'ai passées en revue dans mes expériences, je me crois autorisé à conclure, d'une manière générale, que les animaux et les végétaux microscopiques, qui se développent pendant les fermentations proprement dites, sont tués par l'action de l'oxygène à haute tension, comme le sont les êtres vivants de taille plus considérable et de structure plus com-

plexe. Et cela n'a rien d'étonnant : les règles générales de l'équilibre vital ne sauraient changer suivant les dimensions des êtres ou la multiplicité de leurs organes.

J'arrive maintenant aux pseudo-fermentations, aux fermentations diastasiques.

J'ai étudié la salive, le suc pancréatique, la diastase végétale, la pepsine, la myrosine, l'émulsine, le ferment inversif de la levûre de bière. Il m'a été facile de reconnaître que ces substances, sans exception, conservent leurs propriétés après l'action de l'air comprimé, à quelque degré que j'aie pu la pousser, et si longtemps que je l'aie prolongée.

J'ai essayé de savoir si, pendant la compression même, les transformations que ces corps sont capables d'exécuter continuent à avoir lieu. La réponse a été positive, au moins pour les diastases et l'amidon cru : l'action des autres ferments est trop rapide pour qu'on puisse réaliser l'expérience.

Il m'a semblé cependant que, dans l'air comprimé, la transformation de l'amidon cru en glucose se faisait avec une moindre activité que la pression normale. Des analyses, dans lesquelles je dosais la glucose par le nombre de gouttes de liqueur cupropotassique réduite, m'ont donné constamment un léger excès en faveur de l'air libre; mais c'est là une constatation délicate sur laquelle je ne m'arrête pas davantage.

Lorsque les ferments diastasiques ont été soumis à l'air comprimé pendant quelques jours, si l'on ferme à la lampe les flacons qui les contiennent, en employant les précautions que j'ai indiquées plus haut, ils conservent indéfiniment leurs propriétés. J'ai pu garder ainsi, en pleine activité, pendant plusieurs mois, de la salive, du ferment inversif, etc.... Voici, dans des tubes bouchés depuis le 16 février, de la myrosine et de l'émulsine, qui sont aptes à exécuter les réactions caractéristiques; au contraire, les

mêmes substances à la pression normale ont été envahies par des moisissures : elles sentent mauvais et n'ont plus aucune énergie chimique.

Cette manière d'agir de l'air comprimé est des plus faciles à expliquer, d'après ce que nous connaissons déjà. Il a tué, en effet, les êtres microscopiques que contenaient nécessairement les solutions de pseudo-ferments, êtres qui devaient en se développant travailler à les détruire.

Voici donc un moyen simple et sûr de conserver indéfiniment, à l'état naturel, ces matières, dont on a, du reste, exagéré l'altérabilité. La conservation de sucs obtenus par l'écrasement des glandes salivaires, du pancréas, de la muqueuse stomacale de mes animaux de boucherie, peut avoir, chacun le comprend, une importance considérable pour l'art de guérir, en fournissant un puissant moyen d'action contre les digestions insuffisantes.

Sans insister sur cette application pratique, non plus que sur quelques autres que suggèrent les faits dont je viens d'avoir l'honneur d'entretenir l'Académie, je résumerai tout ce que je viens de dire dans les deux propositions suivantes :

1° L'oxygène à forte tension est sans action appréciable sur les ferments et les fermentations diastasiques ;

2° L'oxygène à forte tension arrête les fermentations proprement dites, qui ne reparaissent plus quand on rétablit la pression normale ; il tue les êtres ferments.

Ainsi s'explique aisément la mort des animaux et des végétaux supérieurs, sous l'influence de l'air comprimé ; l'assimilation que la Physiologie tend à établir entre le rôle des éléments anatomiques d'un être complexe et celui de ces éléments isolés qui constituent les ferments se trouve ici une fois de plus justifiée.

Il est possible d'entrevoir une application importante de la distinction ci-dessus établie à l'étude de problèmes qui divisent encore les physiologistes. Je prends un exem-

ple : l'action du sang charbonneux est-elle due, comme l'enseigne M. Davaine, au développement, chez l'animal auquel on l'inocule, des bactéridies qui nagent dans le liquide, ou bien doit-on l'attribuer à certaines altérations des matières albuminoïdes du sang, altérations qui se communiqueraient au sang de l'animal infecté? Dans la première hypothèse, on est en présence de phénomènes analogues aux fermentations, et l'air comprimé devra rendre inoffensif le sang charbonneux; dans la seconde, ce liquide devra conserver entière une action due à une sorte de ferment diastasique. On sent combien de recherches fructueuses pourraient être faites dans ce sens sur le sang des maladies infectieuses, sur les liquides pathologiques, les virus (vaccin, morve, etc.), venins, etc...; mais il me paraîtrait peu convenable de m'appesantir sur de simples projets.

RECHERCHES SUR LA DISSOLUTION DES GAZ DANS LE FER, L'ACIER, LA FONTE ET LE MANGANÈSE;

Par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE.

Depuis que l'un de nous a étudié, en collaboration avec M. H. Sainte-Claire Deville, la porosité de l'acier et du platine à haute température, on a publié un grand nombre de travaux sur la dissolution des gaz dans les métaux. Graham s'est attaché, dans le cours de ses belles recherches, à déterminer quels sont les gaz que les divers métaux peuvent dissoudre avant leur température de fusion. Le colonel Caron a fait connaître les effets produits par les gaz qui se dégagent du cuivre et de l'acier au moment de leur solidification. M. Cailletet a, par des procédés très-

exacts, recueilli et analysé les gaz que donne la fonte maintenue en fusion dans une poche de fonderie, etc.

Dans le Mémoire que nous présentons, nous nous sommes préoccupés de rechercher l'origine et le mode de production des gaz de la fonte, du fer et de l'acier.

Il est généralement admis que le fer, la fonte et l'acier jouissent de la propriété de dissoudre, à haute température, des gaz qui se dégagent en partie quand la température s'abaisse. S'ensuit-il que le dégagement qui accompagne les coulées faites sur une large échelle puisse s'expliquer par cette seule propriété? Nous ne le pensons pas, et nous montrerons qu'on peut le produire dans des conditions où les variations de température sont trop faibles pour modifier la solubilité des gaz. En effet, les bulles qui se dégagent, de même que celles qui forment les soufflures constatées dans les métaux après leur refroidissement, ne sont pas uniquement déterminées par un phénomène analogue au rochage; leur dégagement est souvent accompagné d'un changement appréciable dans la composition chimique de la fonte ou de l'acier, comme les expériences suivantes permettent de le reconnaître.

I. — *Dégagement de gaz, correspondant à un enrichissement en silicium.*

Le bouillonnement de la fonte ou de l'acier, que les métallurgistes observent journellement, peut être facilement étudié dans les laboratoires. Il suffit de maintenir la matière en fusion dans des appareils en terre réfractaire pour le constater; le phénomène se continue aussi longtemps qu'elle reste fondue sans variation sensible de température [1]. Ce dégagement n'est pas dû à une action du

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 482.

métal sur les gaz oxydants de l'atmosphère (vapeur d'eau ou acide carbonique), car il se manifeste en leur absence. Une fonte, maintenue en fusion pendant soixante-douze heures dans un appareil bien clos et sous une faible pression, dégageait encore du gàz à la fin de la troisième journée. Cette même fonte, placée dans une atmosphère d'oxyde de carbone ou d'hydrogène, se conduit comme dans le vide sec ([1]), et l'analyse nous a montré que le gaz qui se dégage est de l'oxyde de carbone.

La production continue de ce gaz ne peut pas provenir du gaz dissous, puisque la température reste stationnaire; elle résulte d'une réaction de la fonte sur la nacelle de porcelaine : c'est, en effet, ce que l'analyse nous a appris. Nous avons reconnu que la fonte perd du carbone et s'enrichit en silicium. Nous avons pu suivre l'enrichissement en silicium, avec production d'oxyde de carbone sur des fontes contenant jusqu'à 8 pour 100 de silicium. Au delà de cette teneur, la température de fusion du métal s'élève tellement qu'il nous a fallu renoncer à étudier la réaction dans des tubes de porcelaine.

Ces premières expériences montraient bien qu'à une température supérieure à celle de la fusion de la fonte, le carbure de fer jouit de la propriété de réduire la silice ([2]); mais elles ne permettaient pas d'atteindre la tension que l'oxyde de carbone doit exercer, pour qu'il s'oxyde autant

---

([1]) Dans toutes ces expériences, le dégagement des gaz est accompagné de projections; il faut donc avoir soin de garantir la couverte du tube de porcelaine, car elle cesse d'être imperméable dès qu'elle est attaquée par le fer. Il est prudent d'employer des tubes vernis à l'intérieur et à l'extérieur.

([2]) Le colonel Caron, dans une Note insérée aux *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXII, p. 266, dit : « Ceux qui n'admettent pas comme démontrée l'absorption directe (des gaz) penseront que les soufflures de l'acier, fondu en creuset et abandonné à un refroidissement lent, proviennent d'un dégagement de gaz produit par l'action du carbone sur un corps qui se trouve mélangé ou dissous dans l'acier.

de silicium qu'il s'en reproduit par l'action inverse du carbone et du fer sur la silice et les silicates.

Nous avons dû nous borner, pour le moment, à déterminer l'enrichissement en silicium d'une fonte en fusion, sous une pression d'oxyde de carbone voisine de celle que possède ce gaz dans les foyers métallurgiques. Nous avons eu recours à l'emploi de la gaize, substance réfractaire très-siliceuse et très-pauvre en alcalis.

Une fonte grise, qui contenait 0,21 pour 100 de silicium et 5,32 de carbone, a été chauffée dans un creuset de gaize d'une très-grande épaisseur, placé au milieu d'un creuset de plombagine brasqué avec du charbon de cornue. Dans ces conditions, l'atmosphère gazeuse en contact avec la fonte est formée d'oxyde de carbone et d'hydrogène, comme dans les fours à coke de l'industrie. Après vingt-quatre heures de chauffe, nous avons constaté que la gaize est fortement rongée autour de la fonte enrichie en silicium, et qu'il s'est produit un silicate acide de protoxyde de fer. Quelques globules de métal se sont creusé des cavités de plus de 2 centimètres dans l'épaisseur de la matière siliceuse.

La même expérience, répétée avec l'acier, a donné des résultats analogues.

En chauffant du siliciure de fer dans des creusets de gaize, nous avons constaté qu'un alliage de 20 pour 100 de silicium, et contenant seulement quelques dix-millièmes de carbone, pouvait y être maintenu en fusion pendant plusieurs jours, sans perdre ni gagner sensiblement de silicium. De petites quantités de carbure de fer suffisent donc pour compenser, en présenee de scories très-riches en silice, l'élimination du silicium des fontes, élimination étudiée par le colonel Caron [*Influence de l'impureté du fer* (*Comptes rendus*, t. LII, p. 1190)]. Quant au silicium pur, lorsqu'on le chauffe dans une nacelle en charbon, il est lentement oxydé par l'oxyde de carbone à sa tempéra-

ture de fusion. L'oxydation ne devient rapide, comme on le constate par l'absorption de l'oxyde de carbone, que lorsqu'on atteint la température à laquelle la porcelaine se ramollit; mais, à ces températures, l'oxyde de carbone est en partie dissocié, de sorte que l'oxydation peut être due en grande partie à l'oxygène libre; on aperçoit, dans ces conditions, de petits nuages de charbon incandescent rappelant le carbone des flammes.

La fonte et l'acier, analysés avant et après ces expériences, ont fourni les nombres suivants :

	Si.	C.
1° Fonte primitive (exempte de manganèse)....	0,21	5,32
» après quarante-huit heures de chauffe dans la porcelaine	0,87	5,20
» après vingt-quatre heures de chauffe dans la gaize	1,07	3,90
Globule s'étant creusé un canal dans la gaize [1]	3,40	»
2° Acier fondu primitif (exempt de manganèse).	0,10	1,54
» maintenu vingt-quatre heures en fusion dans un creuset de Hesse.........	0,26	0,74
» maintenu vingt-quatre heures en fusion dans la gaize	0,80	0,70

Cette action de la fonte et de l'acier sur les matières siliceuses montre que, toutes les fois que l'on voudra éviter d'introduire du silicium dans le métal, on devra le fondre dans des vases de chaux ou de magnésie.

Comme dans les hauts-fourneaux, le carbone, le fer et les silicates se trouvent en contact, la réaction que nous venons de signaler commence à se produire dans l'*ouvrage* et les *étalages*; elle se continue dans le *creuset* si les parois sont très-siliceuses; elle concourt donc à l'enrichissement

---

(1) Ce résultat montre l'influence de l'augmentation de la surface de contact du métal avec la matière siliceuse.

de la fonte en silicium; ce ne doit cependant pas être la cause principale de la production des fontes siliceuses, car la réaction du carbure de fer sur la silice est lente, et de plus la basicité des laitiers lui est peu favorable [1]. Nous avons, en effet, vérifié directement qu'une fonte siliceuse chauffée dans la chaux, ou dans un silicate de chaux très-basique, perd du silicium. La véritable cause de la production des fontes siliceuses, même en présence d'une atmosphère d'oxyde de carbone, réside plutôt dans l'action, sur les silicates, des métaux alcalins, qui existent toujours en proportion sensible dans les lits de fusion.

L'influence de ces métaux alcalins [2], dont nous avions jusqu'alors évité avec soin la présence, est facile à mettre en évidence; il suffit de chauffer dans un fourneau à vent un mélange de carbonate de potasse, de charbon, de limaille de fer et de silice; ce mélange porté à une température élevée met en présence le fer, la silice et de la vapeur de potassium. Nous avons obtenu dans ces conditions une fonte contenant 5,16 pour 100 de silicium et 2,94 de carbone. Cette réaction beaucoup plus rapide que les précédentes, concourt pour une partie à la production des fontes siliceuses, pendant la descente rapide du métal dans la zone la plus chaude du haut-fourneau [3].

---

(1) Cependant les silicates de chaux et d'alumine se prêtent encore à l'enrichissement en silicium. Nos conclusions ont été confirmées par les observations que M. Jordan a fait connaître depuis la publication de notre travail. En effet, d'après ce savant métallurgiste, pour qu'on obtienne des fontes très-riches en silicium, il faut que l'allure du fourneau soit très-chaude et très-lente, afin que la réduction de la silice en présence du carbone et du fer ait le temps de s'effectuer largement.

(2) Le fer pur, qui est absolument sans action sur la silice pure, d'après Percy et M. Boussingault, décompose les silicates alcalins et terreux.

(3) Enfin, pour n'omettre aucune des causes capables d'augmenter la proportion de silicium, notons le carbure de manganèse. La proportion de ce corps diminue rapidement pendant la descente de la fonte divisée et disséminée dans les laitiers. Les fontes riches en silicium contiennent

II. — *Dégagement de gaz simplement dissous dans les métaux fondus.*

Nous venons de voir que le dégagement des gaz émis par la fonte en fusion résultait fréquemment de l'action du carbure de fer sur la silice et les silicates. On peut cependant extraire des gaz du métal fondu, sans qu'il y ait attaque des parois ou de scories interposées.

La fonte, surtout la fonte manganésifère, portée à une haute température, dans une nacelle en charbon, éprouve, dans le gaz hydrogène, une fusion tranquille : on n'observe aucune projection, aucun dégagement gazeux; mais si, après l'avoir laissée longtemps dans cette atmosphère, on diminue rapidement la pression du gaz hydrogène, on voit de nombreuses projections de globules métalliques et de paillettes de graphite attester le dégagement du gaz absorbé par le métal. Si l'on abaisse en même temps la température, la solidification se produit pendant le dégagement gazeux et la surface du lingot devient rugueuse : on exagère ainsi les effets ordinaires du *rochage*.

Le phosphore et le silicium exercent une influence sur la solubilité du gaz hydrogène dans la fonte; il suffit, pour s'en rendre compte, de faire quelques expériences comparatives. On reconnaît qu'il faut maintenir la fonte phosphorée beaucoup plus longtemps que la fonte ordinaire dans une atmosphère de gaz hydrogène, si l'on veut déterminer un bouillonnement sensible par diminution brusque de pression. Quant à la fonte, très-riche en silicium, elle dissout si peu d'hydrogène que nous n'avons pu nous assurer de la solubilité de ce gaz qu'en faisant un

encore du manganèse : ce qui prouve que le dosage particulier à la production de ces fontes ne s'oppose pas complétement à la réduction de l'oxyde de manganèse.

vide complet pendant la solidification du métal et en constatant ensuite l'existence d'un rochage, qui, même dans ces conditions, est extrêmement faible.

Une atmosphère d'oxyde de carbone ne donne pas les mêmes résultats; tandis que l'hydrogène se dissout en quantité notable dans la fonte, l'oxyde de carbone ne s'y dissout pas sensiblement, surtout si elle est très-carburée. On peut, après avoir laissé la fonte pendant plusieurs heures en contact avec une atmosphère de ce gaz, déterminer une diminution très-rapide de la pression sans que la surface du bain cesse d'être tranquille. Ce n'est qu'en produisant à la fois une diminution de pression et un abaissement de température, de manière à amener la solidification du métal, que l'on peut constater un faible rochage.

On peut également, par l'élégante méthode d'affinage au gaz oxygène, que M. H. Sainte-Claire Deville pratique depuis longtemps dans ses cours, constater que les fontes très-siliceuses se comportent à haute température, en présence des gaz oxydants ou réducteurs, identiques à ceux qui se trouvent dans le convertisseur Bessemer, d'une manière toute différente de celle des fontes ordinaires et du spiegeleisen.

La fonte siliceuse amenée à l'état de fusion dans un creuset de chaux vive, sous le dard du chalumeau alimenté par du gaz d'éclairage et de l'oxygène, forme un bain qui s'oxyde tranquillement, même en présence d'un excès considérable d'oxygène. Le métal maintenu constamment en mouvement par le courant gazeux se recouvre d'une pellicule irisée qui gagne les bords du bain en fusion et se renouvelle constamment comme dans une coupellation d'argent. On peut, sans changer l'allure du phénomène, chauffer beaucoup au-dessus de la température de fusion. Ces phénomènes différencient complétement l'affinage des fontes très-siliceuses de celui des fontes carburées, qui, chauffées

dans les mêmes conditions, ne s'affinent qu'avec production de vives et brillantes étincelles, et qu'on ne peut chauffer aussi fortement sans amener une combustion rapide du fer et des projections de globules incandescents. La production des étincelles est liée à la dissolution de l'hydrogène et du gaz oxyde de carbone dans le bain de fonte en fusion.

Ces gaz, qui se dissolvent dans les parties où la température est le plus élevée, déterminent dans les parties moins chaudes un véritable rochage avec projection. Or, tandis que les fontes très-carburées dissolvent en grande quantité l'oxyde de carbone, les fontes très-siliceuses ne peuvent le dissoudre, ce gaz étant décomposé par le silicium, comme l'a montré le colonel Caron. Quant à l'hydrogène, nous avons fait voir plus haut l'artifice qu'il faut employer pour parvenir à mettre en évidence la faible solubilité de ce gaz. Ces circonstances expliquent la différence que nous signalons dans l'affinage des fontes carburées et des fontes riches en silicium.

Nous avons pu, après avoir tenu longtemps la fonte siliceuse en fusion tranquille à une température très-élevée, y déterminer la production de vives étincelles, par l'introduction d'une quantité convenable de fonte riche en manganèse, qui élimine le silicium. Nous reproduisons ainsi l'un des phénomènes les plus brillants de l'affinage par le procédé Bessemer.

La proportion de silicium n'a pas besoin d'être considérable pour que l'affinage présente les caractères que nous venons de signaler.

Presque toutes les fontes se conduisent ainsi dans les premiers moments; avec les *fontes chaudes* destinées à l'affinage Bessemer, cette période dure déjà un temps notable.

Une fonte ordinaire préalablement fondue avec 5 à 6 pour 100 de silicium est très-convenable pour répéter cette

expérience, ce métal pouvant s'affiner tranquillement jusqu'à l'oxydation complète. Une fonte obtenue industriellement, que nous devons à l'obligeance de M. Jordan, jouit également de cette propriété. Sa teneur en silicium est de 7,9 pour 100; aussi rappelle-t-elle, au sortir du haut-fourneau, sa manière d'être dans la coupelle de chaux : elle coule comme du plomb fondu, sans le moindre bouillonnement et sans étincelles, d'après M. Jordan.

Entre les fontes qui s'affinent tranquillement, à la façon des fontes Bessemer, et celles qui lancent immédiatement des étincelles (qui semblent provenir de la surface même du bain), il y a la fonte très-phosphorée donnant de gros bouillons comparables à ceux qui se produisent sur le mercure lorsqu'un gaz se dégage au sein de ce métal. Ce bouillonnement est dû à l'hydrogène dont la solubilité varie beaucoup avec la température dans cette variété de fonte.

Quant aux fontes manganésifères (spiegeleisen), nous avons constaté qu'elles présentent dans leur coulée, au sortir du haut-fourneau, des particularités qui les distinguent immédiatement des fontes de fer ordinaires, et que nous avons étudiées avec détail [1]. Nous avons reconnu que, tandis que les fontes ordinaires lancent des étincelles et ne dégagent que par intermittence quelques bulles gazeuses pendant le refroidissement du métal, les fontes manganésifères préparées avec des minerais purs émettent, depuis leur sortie du haut-fourneau jusqu'au moment de leur solidification, une si grande quantité de gaz combustible qu'une nappe gazeuse brûle d'une manière continue au-dessus du métal liquide.

Pendant la solidification, le dégagement se fait par jets nombreux.

---

[1] *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 909.

La nappe gazeuse et les jets brûlent comme du gaz hydrogène; ils ne présentent nullement l'aspect des flammes qui contiennent de l'oxyde de carbone.

On peut reproduire en petit ces phénomènes dans des conditions où ils sont facilement observables; dans un four à réverbère en chaux, disposé comme pour la fusion du platine, et dont la sole est portée préalablement au rouge vif par la flamme du chalumeau à gaz d'éclairage et oxygène, on introduit, fragment par fragment, 200 grammes environ de spiegeleisen, en maintenant la flamme réductrice. Quand la fusion complète a été obtenue et que le métal est très-chaud, on ajoute 100 grammes de spiegeleisen : la matière ainsi ajoutée fond avec rapidité sans s'affiner sensiblement. Si l'on découvre alors le bain qui est très-chaud et très-fluide, il paraît aussi brillant que l'argent; il est parcouru par une flamme légère à peine lumineuse, qu'on aperçoit très-bien en plaçant l'œil dans le plan du four. De temps en temps, le bain émet quelques bulles de gaz qui rident la surface et dont la flamme ne se distingue pas de celle de la nappe gazeuse qui brûle d'une manière continue à quelques millimètres au-dessus du métal liquide. Au moment de la solidification, on observe un véritable rochage avec dégagement abondant de gaz hydrogène.

Le même bain, après un affinage assez prolongé pour lui faire perdre, par oxydation, la majeure partie de son manganèse, présente des phénomènes tout différents et qui se rapprochent de ceux que l'on observe dans la coulée des fontes ordinaires. Pendant le refroidissement du métal liquide, on ne voit pas la nappe gazeuse incandescente que nous signalions plus haut : on n'observe que quelques jets de gaz, qui se produisent surtout au moment de la solidification, et ces jets brûlent avec la flamme bleue de l'oxyde de carbone.

III. — *Extraction des gaz dissous ou emprisonnés dans des blocs solides de fonte de fer ou d'acier.*

Pour contrôler les résultats obtenus dans nos expériences sur les fontes liquides, nous avons extrait le gaz dissous ou emprisonné dans la fonte en gueuse ([1]). Un cylindre de fonte au bois, du poids de 500 grammes, chauffé à 800 degrés, a abandonné 16^{cc},7 de gaz dans le vide sec, en cent quatre-vingt-dix heures. On a reconnu et dosé les gaz suivants :

	cc		
Acide carbonique.........	0,6	ou	3,59 p.100
Oxyde de carbone........	2,8		16,76
Hydrogène..............	12,3		74,07
Azote..................	1,0		5,58
	16,7		100,00

Ce résultat s'accorde avec celui que nous avons constaté pour les fontes très-carburées : l'oxyde de carbone est extrait en proportion beaucoup plus faible que l'hydrogène. Ajoutons que la majeure partie de l'oxyde de carbone abandonne le métal en quelques heures, tandis que l'hydrogène est retenu beaucoup plus énergiquement.

Ce même cylindre, maintenu pendant quarante-huit heures à la température de 800 degrés, sous la pression de 0^{m},770, dans une atmosphère d'hydrogène, dissout du gaz en beaucoup plus grande quantité que lorsqu'on le maintient pendant le même temps et dans les mêmes conditions dans une atmosphère d'oxyde de carbone. En effet, si après chacune de ces opérations on soumet le cylindre à l'action du vide sec pendant cent soixante-dix heures, on constate que l'on retire 3 fois plus de gaz dans l'expérience

([1]) *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 563.

faite avec l'hydrogène que dans celle faite avec l'oxyde de carbone. C'est ce qui résulte des nombres suivants :

	Gaz extrait après saturation du métal			
	par l'hydrogène.		par l'oxyde de carbone.	
	cc		cc	
Oxyde de carbone.	1,1 ou	2,36 p. 100	14,7 ou	86,98 p. 100
Hydrogène	44,0	94,42	1,5	8,87
Azote	1,5	3,22	0,7	4,15
	46,6	100,00	16,9	100,00

L'ordre de solubilité est donc le même que dans nos expériences sur la fonte en fusion; le métal à l'état solide rappelle, par la manière dont il se conduit en présence des gaz hydrogène et oxyde de carbone, les propriétés du métal liquide. Il ne paraît y avoir, au moment de la solidification, qu'un changement brusque de solubilité [1].

Quant à la fonte manganésifère, elle retient, après sa solidification, une quantité de gaz hydrogène bien supérieure à celle que conserve la fonte ordinaire. Ainsi, en chauffant dans le vide à 800 degrés environ 500 grammes de chacune de ces deux fontes, on a obtenu les résultats suivants :

	Fonte au bois.	Spiegeleisen [2].
	cc	cc
Acide carbonique............	0,6	0,0
Oxyde de carbone...........	2,8	0,0
Hydrogène	12,3	27,0
Azote......................	1,0	2,5
	16,7	29,5

Le manganèse carburé, que l'on obtient en réduisant

(1) M. Cailletet, en analysant les gaz émis par la fonte en fusion dans une poche de fonderie, y avait constaté une forte proportion d'hydrogène (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXI, p. 850).

(2) Cette analyse répond au désir exprimé par M. Ledebur dans le *Chemische central Blatt*, n° 51, 17 décembre 1873.

son oxyde par le charbon dans un creuset de chaux, absorbe également, quand on le chauffe au rouge et qu'on le laisse refroidir dans un courant d'hydrogène, une quantité de ce gaz plus grande que n'en dissout le fer contenant la même quantité de carbone.

On voit, d'après ces résultats, que la présence du manganèse dans les fontes augmente beaucoup la solubilité de l'hydrogène dans le métal et diminue ou annule même celle de l'oxyde de carbone.

Après une longue exposition de menus fragments de spiegeleisen dans l'oxyde de carbone, on parvient, il est vrai, à constater un dégagement d'oxyde de carbone dans le vide, à la température rouge. Ce sont les réactions chimiques entre la fonte et les produits de l'oxydation superficielle qui compliquent ici les résultats. Les expériences à l'abri de cette cause d'erreur nous ont appris que ces fontes spéciales ne dissolvent pas ce gaz.

Nous avons constaté directement que le manganèse, plus ou moins carburé, décompose rapidement l'oxyde de carbone vers 800 degrés, et que, chauffé dans le vide sec, il n'abandonne aucun gaz.

Pour nous rendre compte de l'influence de la proportion de carbone dans le métal, nous avons fait des expériences comparatives en employant, au lieu de fonte, le fer ou l'acier.

Un cylindre d'acier fondu, du poids de 500 grammes, maintenu à 800 degrés dans les mêmes conditions successives que la fonte de l'expérience précédente, a donné les résultats suivants :

Gaz contenu dans le métal au sortir de la forge.

	cc		
Acide carbonique	0,05	ou	2,27 p. 100
Oxyde de carbone.......	1,40		63,65
Hydrogène.............	0,50		22,72
Azote.................	0,25		11,36
	2,20		100,00

	Gaz extrait après saturation du métal			
	par l'hydrogène.		par l'oxyde de carbone.	
	cc		cc	
Oxyde de carbone.	0,9 ou	11,53 p.100	2,0 ou	62,50 p.100
Hydrogène......	6,4	82,05	0,8	25,00
Azote..........	0,5	6,42	0,4	12,40
	7,8	100,00	3,2	100,00

Le volume des gaz que l'on parvient à extraire de l'acier par son exposition prolongée (cent quatre-vingt-dix heures) dans le vide sec, en l'employant d'abord tel qu'il sort de la forge, puis après saturation par l'hydrogène ou par l'oxyde de carbone dans les mêmes conditions que la fonte, est bien plus faible qu'avec ce dernier corps. De plus, l'acier retient avec plus d'énergie les dernières traces d'hydrogène, et cependant le métal, lorsqu'il est saturé de ce gaz, en abandonne déjà une partie à la température ordinaire; il se comporte donc comme le palladium.

Nous rappellerons que nous avons constaté qu'on peut avoir un dégagement très-prolongé d'oxyde de carbone en portant ce métal à une température assez élevée pour qu'il puisse y avoir réaction entre le carbure de fer et les scories interposées, ou encore en opérant à la température de 800 degrés en présence de petites quantités de vapeur d'eau; l'oxyde de carbone est, dans ce cas, accompagné d'hydrogène. C'est pour éviter ces causes d'erreur que nous avons toujours opéré dans le vide absolument sec, à une température ne dépassant pas 800 degrés, et en employant des cylindres extraits à froid et à sec de blocs homogènes d'un grand volume.

Un cylindre de fer doux, pesant 500 grammes, abandonne en cent quatre-vingt-dix heures, dans le vide sec, à la température de 800 degrés, de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène et de l'azote. Les proportions relatives de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène

sont à peu près les mêmes que pour l'acier, mais le volume total des gaz recueillis est plus considérable.

Gaz extrait du fer doux.

	cc		
Acide carbonique	2,2	ou	11,89 p. 100
Oxyde de carbone.........	10,8		58,38
Hydrogène...............	4,4		23,78
Azote..................	1,1		5,95
	18,5		100,00

	Gaz extrait après saturation du métal			
	par l'hydrogène.		par l'oxyde de carbone.	
	cc		cc	
Oxyde de carbone	0,6 ou	4,31 p. 100	13,7 ou	97,85 p. 100
Hydrogène.....	10,0	71,94	0,2	1,43
Azote.........	3,3	13,75	0,1	0,72
	13,9	100,00	14,0	100,00

Le fer retient avec plus d'énergie l'oxyde de carbone que l'hydrogène; c'est l'inverse de ce que nous avons observé pour la fonte et pour l'acier.

Les nombres que nous avons obtenus pour le fer sont de beaucoup inférieurs à ceux que l'on a généralement admis depuis les expériences d'où Graham a conclu que le fer du commerce dissout de 7 à 12,5 fois son volume d'oxyde de carbone.

La divergence de ces résultats tient-elle uniquement à ce que, au lieu d'employer, comme le chimiste anglais, du fer en fils de petit diamètre, nous avons opéré sur des cylindres de $2^c,6$ de diamètre? C'est ce que nous allons examiner, en faisant connaître nos expériences sur ces mêmes métaux réduits en petits fragments ([1]).

([1]) Nous ne pouvons pas comparer nos résultats à ceux qui ont été

IV. — *Expériences sur la solubilité de l'oxyde de carbone dans le fer.*

Le fer, la fonte et l'acier portés au rouge dans une atmosphère d'oxyde de carbone donnent lieu à des phénomènes complexes qu'on parvient d'autant mieux à mettre en évidence qu'on opère sur des métaux plus divisés. Dans un courant très-lent d'oxyde de carbone, le fer pyrophorique décompose partiellement ce gaz avec dépôt de charbon et formation d'acide carbonique; la proportion de ce dernier gaz peut atteindre $\frac{1}{3}$ du mélange gazeux qui sort de l'appareil.

Si, après refroidissement complet, on chauffe dans le vide le métal ainsi traité, on recueille jusque vers 400 degrés un mélange d'oxyde de carbone et d'acide carbonique ayant la composition de l'atmosphère dans laquelle le métal s'est refroidi : ce sont les gaz condensés par le fer pulvérulent. Au rouge sombre, on obtient surtout de l'acide carbonique, tandis qu'au rouge vif c'est de nouveau l'oxyde de carbone qui domine. Ainsi, à 1000 degrés, il y a environ 3 fois plus d'oxyde de carbone que d'acide carbonique. Cette influence de la température sur la nature des gaz mis en liberté indique assez qu'ils proviennent de réactions chimiques entre les matières oxydées et carburées produites primitivement. Cette expérience, réalisée avec le fer très-divisé, exagère la cause d'erreur que l'on rencontre inévitablement quand on détermine, par la quantité de gaz extraits au rouge, la solubilité de l'oxyde de carbone dans le fer, la fonte ou l'acier à l'état solide; elle pourrait même faire douter de cette solubilité.

---

obtenus jusqu'ici avec des fers météoriques. Ces métaux ont généralement été chauffés dans des conditions où les gaz extraits pouvaient provenir des réactions entre les éléments mélangés ou combinés de la météorite.

Pour établir le fait de la solubilité de l'oxyde de carbone dans l'acier, nous avons placé un tube d'acier fondu dans l'axe d'un tube de porcelaine, et nous avons maintenu pendant six heures le milieu des tubes à la température de 800 degrés. Un courant d'azote passait constamment dans l'espace annulaire pendant qu'on maintenait le vide dans le tube intérieur au moyen de la pompe de Sprengel. Les parois du tube cèdent de petites quantités d'azote, d'hydrogène et d'oxyde de carbone; bientôt ces deux derniers gaz n'existent plus en quantité sensible. Si alors on remplace le courant d'azote à l'extérieur du tube d'acier par un courant d'oxyde de carbone, on extrait de nouvelles quantités de ce gaz de l'intérieur du tube. L'oxyde de carbone se dissout dans l'acier, et le métal, saturé dans toute son épaisseur, laisse dégager dans le vide une partie du gaz dissous.

Le fer ne se prêterait pas à une expérience analogue. Pour démontrer la solubilité de l'oxyde de carbone dans ce métal, nous avons eu recours à une méthode applicable également à l'acier et à la fonte, et qui est plus sûre encore que les précédentes; car elle permet d'extraire à froid le gaz retenu dans le métal, sans qu'on ait à craindre les réactions entre matières oxydées et carburées. Cette méthode consiste dans l'attaque du fer dans le vide par le bichlorure de mercure humide.

Ce corps, qui a été employé avec succès par M. Boussingault pour doser le carbone des fers, fontes et aciers, nous a servi à déterminer la quantité de gaz oxyde de carbone dissous dans ce métal (1).

Du fil de carde saturé d'oxyde de carbone par un long séjour dans ce gaz au rouge, a été mis dans un matras d'es-

---

(1) M. Stanislas Meunier a essayé l'emploi du bichlorure de mercure pour déterminer la quantité d'hydrogène dissous ou combiné dans les fers météoriques

sayeur avec 10 fois son poids de bichlorure de mercure sec; on a fait le vide, et l'on s'est assuré que le vide se maintenait pendant quarante-huit heures; on a alors introduit dans le matras, par un entonnoir à robinet, de l'eau privée d'air par une longue ébullition. L'attaque a commencé immédiatement; l'élévation de température n'a pas dépassé 50 degrés, grâce à la quantité d'eau que l'on avait introduite.

En recueillant les gaz mis en liberté, on a constaté que 100 grammes de fil de carde dégageaient 2 centimètres cubes de gaz oxyde de carbone, soit $\frac{1}{7}$ environ du volume du métal. Ce volume, de beaucoup inférieur à celui que l'on aurait pu obtenir par l'application d'une chaleur intense, est très-voisin de celui que nous avons recueilli en chauffant à 800 degrés de gros cylindres de fer saturés d'oxyde de carbone. Dans ce dernier cas, en effet, nous avons obtenu un volume de gaz égal à $\frac{1}{6}$ environ du volume du métal. La différence indique que les réactions chimiques qui ont pu intervenir n'ont eu qu'une influence négligeable.

Nous avons étudié par le même procédé le fer cémenté par le charbon seul ou par un mélange de charbon et de baryte. Des feuilles de tôle, cémentées à cœur et couvertes d'ampoules offrant le grain particulier du fer au sortir des caisses de cémentation, ont été traitées par le bichlorure de mercure et l'eau dans le vide. Dès qu'on fait arriver l'eau, il se produit une dissolution de bichlorure qui détermine un dégagement de bulles très-fines; de temps en temps l'apparition brusque de grosses bulles indique l'ouverture des ampoules. En attaquant dans un grand matras 100 grammes de tôle cémentée, nous avons recueilli 514 centimètres cubes d'un mélange d'oxygène d'oxyde de carbone et d'azote.

Hydrogène	$474^{cc},3$
Oxyde de carbone	4,0
Azote	36,0
	514,3

Comme le fil de carde, après avoir été chauffé dans l'oxyde de carbone, ne donne pas d'hydrogène lorsqu'on le met en contact avec le bichlorure de mercure et l'eau dans le vide, nous avons été conduits à penser que l'hydrogène recueilli provenait des cavités nombreuses que présente l'acier poule. On sait, en effet, que M. Cailletet, en perçant sous l'eau de volumineuses ampoules, a constaté que le gaz qui les remplit était de l'hydrogène. Le volume de l'oxyde de carbone (4 centimètres cubes) étant double de celui (2 centimètres cubes) qu'abandonne du fil de carde saturé d'oxyde de carbone, il nous a paru probable que l'excès (2 centimètres cubes) provenait des ampoules. Une grande partie de l'azote recueilli devait provenir de la même source, car la proportion de ce gaz dans le mélange est de beaucoup supérieure à celle que MM. Boussingault et Bouis ont obtenue en étudiant sous ce rapport les métaux exempts de bulles.

V. — *Expériences sur la solubilité de l'hydrogène dans le fer divisé.*

Nous avons précédemment établi que 1 kilogramme de fer doux en lingot peut dissoudre vers 800 degrés, et abandonner ensuite dans le vide, à la même température, 20 centimètres cubes d'hydrogène, soit $\frac{1}{6}$ de son volume. Dans les mêmes conditions, 1 kilogramme de fonte grise au bois dissout 88 centimètres cubes de gaz hydrogène, soit plus de la moitié de son volume.

Nous avons également constaté qu'un fil d'archal, durcissant légèrement par la trempe, dissout au rouge à peu près $\frac{1}{4}$ de son volume d'hydrogène; le même fil après cémentation a pu dissoudre $\frac{1}{3}$ de son volume de ce gaz. La solubilité du gaz hydrogène dans l'acier augmente donc avec la teneur de ce carbone.

On sait que le fer, obtenu en décomposant par la pile le

chlorure de fer en présence de sel ammoniac, dégage, lorsqu'on le plonge dans l'eau chaude, de l'hydrogène en même temps qu'une petite quantité d'ammoniaque, ainsi que l'ont constaté MM. Meidinger et Krœmer. Dans ces derniers temps, M. Cailletet a pu obtenir de cette façon un volume d'hydrogène égal à 260 fois celui du métal.

Le fer pyrophorique, obtenu en réduisant à basse température soit le sesquioxyde de fer seul, soit un mélange d'oxyde de fer et d'alumine (précipités de leurs chlorures par l'ammoniaque), abandonne tout son hydrogène dans le vide et conserve la propriété de s'enflammer à froid dans l'air.

Quant au volume d'hydrogène que peut fixer le fer pyrophorique, sa détermination présente des difficultés spéciales. Le métal perd à froid dans le vide une partie du gaz qu'il avait absorbé. L'emploi de l'eau bouillie, qui nous avait réussi pour obtenir l'hydrogène dissous dans le nickel pyrophorique (voir *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXX, p. 788), a donné avec le fer des résultats complétement différents. En effet le fer pyrophorique provenant de la réduction d'un mélange d'oxyde de fer et d'alumine mis avec de l'eau privée d'air dans un petit ballon muni d'un tube à dégagement nous a donné, lorsqu'on a chauffé, un dégagement continu d'hydrogène; 1 gramme de fer pyrophorique dégageait ainsi 10 centimètres cubes de gaz par heure, et le dégagement a continué jusqu'à ce que le fer ait été à peu près complétement oxydé. L'eau était donc décomposée vers 99 degrés par le fer très-divisé. Le fer pyrophorique provenant de la réduction à basse température de l'hydrate de sesquioxyde de fer seul décompose l'eau avec une rapidité presque égale à celle du métal mélangé à l'alumine.

Quant au fer pulvérulent moins divisé, que l'on obtient en réduisant par l'hydrogène le sesquioxyde de fer qui résulte de la calcination de l'azotate de fer, il décompose

aussi l'eau vers 99 degrés, mais la décomposition se fait beaucoup plus lentement. Le fer réduit du commerce et le fer spongieux obtenu par la pile se conduisent comme ce dernier ([1]).

Ne pouvant déterminer par immersion dans l'eau bouillante le volume du gaz condensé dans le fer pyrophorique, nous avons essayé de le déterminer en maintenant le fer dans l'eau froide; mais ici encore nous avons eu à constater la décomposition, quoique plus lente, de l'eau.

1 gramme de fer pyrophorique privé par un long séjour dans le vide de tout gaz condensé ou dissous, maintenu dans l'eau privée d'air et à 15 degrés, a dégagé régulièrement de l'hydrogène pendant deux mois.

Nos expériences établissent donc ce fait nouveau : le fer très-divisé décompose l'eau lentement à la température ordinaire, et rapidement aux environs de 100 degrés. Ce métal se rapproche ainsi du manganèse.

En résumé :

1° Toutes les fois que la fonte est maintenue en fusion au contact de la silice et des silicates, elle dégage de l'oxyde de carbone résultant de l'action du carbure de fer sur la silice. Dans ces conditions la fonte s'appauvrit en carbone et s'enrichit en silicium.

2° La fonte en fusion dissout des quantités notables de gaz hydrogène. Le silicium diminue beaucoup la solubilité de l'hydrogène. Le manganèse l'augmente au contraire dans de fortes proportions.

3° L'oxyde de carbone est beaucoup moins soluble que l'hydrogène dans les différentes fontes. La présence du manganèse diminue la solubilité de ce gaz et peut même l'annuler.

([1]) La vapeur d'eau sous des tensions comprises entre 5 et 25 millimètres est, de même, décomposée par le fer à la température de 100 degrés, ainsi que cela résulte d'expériences de M. H. Sainte-Claire Deville.

4° Les fontes après leur solidification (fontes en gueuses) retiennent des gaz qu'on peut extraire en chauffant à une température qui ne doit pas dépasser 800 degrés; au-dessus de cette température il se produit des réactions entre les éléments en présence.

L'hydrogène est en quantité beaucoup plus considérable que l'oxyde de carbone dans la fonte solide comme dans la fonte liquide; il est plus énergiquement retenu que l'oxyde de carbone. Les fontes manganésifères retiennent plus d'hydrogène que les fontes ordinaires.

5° L'acier dissout notablement moins de gaz que la fonte. L'hydrogène y est, comme dans la fonte, en plus grande proportion que l'oxyde de carbone, et y est aussi plus énergiquement retenu que ce dernier.

6° Le fer doux dissout au contraire plus d'oxyde de carbone que d'hydrogène, et c'est l'oxyde de carbone qui y est retenu avec le plus d'énergie.

7° La détermination de la solubilité de l'oxyde de carbone dans le fer, l'acier ou la fonte en fils ou en petits fragments, peut être faite à froid par l'action du bichlorure de mercure humide dans le vide.

On vérifie ainsi la limite de température qu'il ne faut pas dépasser, si l'on ne veut pas attribuer à la solubilité les gaz dus à des réactions chimiques.

8° En étudiant la solubilité de l'hydrogène dans le fer en fils, puis dans le fer très-divisé (fer pyrophorique), nous avons été conduits à faire cette observation nouvelle, que le fer pur très-divisé, privé de tout gaz condensé, décompose l'eau lentement à la température ordinaire et rapidement à la température de 100 degrés. La décomposition est d'autant plus rapide que le fer est plus divisé.

SUR LA DILATATION, LA CHALEUR SPÉCIFIQUE DES ALLIAGES FUSIBLES ET LEURS RAPPORTS AVEC LA LOI DE LA CAPACITÉ DES ATOMES DES CORPS SIMPLES ET COMPOSÉS POUR LA CHALEUR;

Par M. Walthère SPRING.

Vers la fin du siècle dernier, Wilcke et Black introduisirent dans la science la notion des *chaleurs spécifiques*. En réalité c'est à de Luc (1) que nous devons la première idée de cette notion ; nous ne rechercherons pas pourtant quelle part lui revient de cette découverte, car nous serions entraîné alors à devoir montrer comment elle a échappé à Boerhaave (2) qui, en 1732, avait déjà fait beaucoup d'expériences dans cette direction.

Wilcke trouva par ses déterminations que les chiffres exprimant la chaleur spécifique d'un même corps à des températures comprises entre zéro et 100 degrés coïncidaient suffisamment entre eux, et il en conclut que la chaleur spécifique était une constante pour un même corps.

Les méthodes données par Wilcke pour déterminer la chaleur spécifique des corps furent bientôt perfectionnées par plusieurs physiciens. Les résultats obtenus furent réunis en tables, et l'on essaya de découvrir le parti à tirer de ces relations pour la philosophie naturelle.

On crut en premier lieu pouvoir déduire de ces tables quelques données exactes sur le *zéro absolu*. Les remarquables travaux de Lavoisier et de Laplace sur la chaleur montrèrent bientôt que la voie dans laquelle on s'était engagé conduisait à l'erreur.

(1) De Luc, *Recherches sur les modifications de l'atmosphère*, etc. Paris, 1772.
(2) Boerhaave, *Elementa Chemiæ*, etc. Lugd. Bat., 1732.

Magellan ([1]) et Bergmann ([2]) furent les premiers qui tentèrent de relier les notions que l'on avait acquises sur les chaleurs spécifiques à d'autres notions de la Physique. Selon ces physiciens, les chiffres que renferment les tables dressées sur les chaleurs spécifiques n'exprimeraient rien autre chose que la quantité relative de chaleur qui *se combine* avec les différents corps ou qui disparaît pour le thermomètre, et, dans les développements dans lesquels ils sont entrés en vue de démontrer leur manière de voir, ils rapportent les différentes capacités des corps pour la chaleur *aux différentes capacités calorifiques des atomes de ces corps.*

Environ vingt années plus tard (1797), Gren ([3]) fit remarquer que l'exactitude des nombres produits dans les tables qu'on venait de publier sur les chaleurs spécifiques ne pouvait pas inspirer bien grande confiance, parce qu'on s'était servi pour les déterminer de substances qui, comme l'eau, *changeaient de volume avec la température.* Ce physicien admit que les chaleurs spécifiques étaient inversement proportionnelles aux poids spécifiques des corps, et il attribua la non-vérification de son hypothèse aux erreurs qui s'étaient glissées dans la détermination des chiffres exprimant la chaleur spécifique des corps.

La question en était là lorsque, en 1819, Dulong et Petit ([4]), déterminant avec un soin dont leurs devanciers n'avaient pas eu l'idée la chaleur spécifique de treize corps élémentaires, arrivèrent à cet important résultat, que la chaleur spécifique des corps simples est inversement pro-

---

([1]) MAGELLAN, *Essai sur la nouvelle théorie du feu élémentaire et de la chaleur des corps.* Lond., 1780.

([2]) BERGMANN, *De primordiis Chemiæ.* Upsala, 1779.

([3]) GREN, *Grundriss der Naturlehre,* § 553. Halle, 1797.

([4]) DULONG et PETIT, *Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur* (*Annales de Chimie et de Physique,* t. X, p. 395).

portionnelle à leur poids atomique et formulèrent ainsi la loi qui porte leur nom :

Les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur.

On aurait cru qu'une loi simple allait trouver le meilleur accueil de la part des physiciens et surtout des chimistes, car pour ceux-ci elle avait une importance immense. Il en fut cependant autrement. On s'aperçut bientôt que la chaleur spécifique des corps n'était pas constante, mais variait, entre autres, avec la température. On en arriva à considérer la loi de Dulong et Petit comme une loi limite, malgré les efforts faits pendant ce temps par Neumann [1] pour faire disparaître le discrédit qui l'entourait.

Ce n'était qu'en reprenant à nouveau la détermination de la chaleur spécifique du plus grand nombre possible de corps dans ces conditions différentes de températures, de densité, d'état, etc., que l'on pouvait arriver à découvrir si la loi de Dulong et Petit était illusoire ou non. M. Regnault entreprit ce labeur à partir de 1840, et par ses recherches classiques démontra l'exactitude de la loi, du moins pour un grand nombre d'éléments, et il généralisa par conséquent la loi de Neumann.

On se trouva alors en possession d'un tableau donnant la chaleur de 47 éléments pour lesquels les déterminations avaient été faites avec une admirable exactitude : si l'on fait le produit de la chaleur spécifique des corps consignés dans ce tableau par leur poids atomique respectif, on n'arrive pas cependant rigoureusement au même chiffre. On peut opérer le classement suivant parmi les éléments, d'après les exceptions que présente la chaleur de leurs atomes à la loi de Dulong et Petit.

---

(1) NEUMANN, *Untersuchung über die specifische Wärme der Mineralien* (*Ann. de Pogg.*, t. XXIII, p. 1).

En premier lieu on remarque 37 éléments pour lesquels la loi se vérifie assez bien ; tous les métaux, sauf l'aluminium, se trouvent dans cette série ; la valeur maxima de la chaleur de leurs atomes est 6,9 (molybdène) et la valeur minima 6,0 (cuivre, magnésium, rhodium, argent et antimoine). Dans le second groupe, on peut comprendre les éléments qui s'écartent davantage de la loi ; ce sont :

L'aluminium, dont la chaleur atomique est		5,8	
Le phosphore	»	5,4	
Le bore	»	5,4	
Le soufre	»	5,2	
Le fluor	»	5,0	(calculé)
Le silicium	»	4,6	
Le chlore	»	3,3	
L'oxygène	»	2,48	
L'azote	»	2,4	
L'hydrogène	»	2,4	
Le carbone	»	1,1 à 2,9	selon l'état allotropique

Tel est l'état dans lequel se trouvait la question à la suite des recherches de M. Regnault. On a fait depuis lors jusqu'à nos jours de grands efforts en vue de découvrir le pourquoi de ces exceptions, ou mieux pour découvrir si ces exceptions étaient réelles ou seulement apparentes. Il est à remarquer et à regretter à la fois que l'on ait fait beaucoup plus d'hypothèses que d'expériences pour résoudre le problème ; il en résulte qu'il est encore pendant aujourd'hui. Nous allons passer rapidement en revue les principales de ces hypothèses, pour arriver à la connaissance exacte du point où en est la question à présent.

En ce qui concerne les 37 éléments pour lesquels la loi se vérifie à peu près, on a admis d'abord que les écarts provenaient des erreurs d'observation, ensuite de ce que la chaleur spécifique varie avec la température et l'état du

corps que l'on examine, et cela différemment pour les différents corps. La grandeur que l'on mesure en effet sous le nom de *chaleur spécifique* se compose en réalité de deux facteurs :

1° *De la capacité calorifique* (¹), c'est-à-dire de la quantité qui indique de combien s'accroît la force vive des mouvements moléculaires;

2° D'une quantité qui, disparaissant pour le thermomètre, est employée à vaincre les résistances intérieures ou à effectuer le *travail de disgrégation*.

Il est donc très-probable que la chaleur spécifique de quelques éléments est plus grande ou plus petite que ce qu'elle devrait être d'après la loi de Dulong et Petit, parce que ces éléments ont besoin de plus ou moins de chaleur de l'un à l'autre pour opérer le travail de disgrégation. Il faut cependant convenir que, si cette hypothèse donne une explication suffisante en ce qui concerne les écarts faibles à la loi de Dulong et Petit, elle est pourtant en contradiction avec d'autres de nos notions sur la chaleur. Nous ne rappellerons à cet égard qu'un seul fait. On admet que le travail intérieur du gaz parfait est nul et partant que le travail intérieur des gaz hydrogène et oxygène qui se rapprochent beaucoup du gaz parfait est négligeable; cela étant, si l'on détermine la chaleur spécifique de ces gaz sous volume constant, on doit arriver à des nombres qui, multipliés par les poids de l'atome d'hydrogène et d'oxygène, n'exprimeront rien autre chose que la quantité de chaleur nécessaire pour augmenter la température de l'atome, les travaux intérieurs et extérieurs étant nuls. On

---

(¹) Pour éviter toute confusion, M. Clausius a proposé de désigner par l'expression *chaleur spécifique* la quantité de chaleur que l'on doit communiquer à un corps pour élever sa température de 1 degré dans les différents états où il peut se trouver, et par l'expression *capacité calorifique* la quantité de chaleur réellement existante dans le corps. Nous avons employé cette dénomination.

obtient ainsi le chiffre 2,4 pour chacun de ces gaz ([1]). D'autre part, le chiffre moyen auquel on arrive pour la chaleur atomique des corps solides étant 6,4, on a été conduit à admettre que 6,4 — 2,4 ou 4 représentait la quantité de chaleur nécessaire pour opérer les travaux intérieurs dans les corps solides (Buff). A première vue, il paraît déjà surprenant que la quantité de chaleur nécessitée pour le travail de disgrégation soit près de 2 fois aussi grande que la chaleur de l'atome; aussi M. E. Edlund ([2]) a-t-il fortement ébranlé cette manière de voir par ses belles recherches. Il fait voir que le travail intérieur était seulement *le dixième* environ de ce qu'il devrait être pour justifier le chiffre 4 mentionné plus haut. Le champ est donc resté ouvert aux hypothèses.

Pour expliquer la grande différence entre les chiffres 6,4 et 2,4 obtenus respectivement pour la chaleur atomique des corps solides et des corps gazeux, H. Kopp suppose que la chaleur des atomes des corps solides est différente de la chaleur des atomes ([3]) des corps gazeux. Cette hypothèse paraît fondée; cependant les preuves sont encore trop isolées pour qu'on puisse la considérer comme démontrée ([4]).

La seconde catégorie dans laquelle nous avons rangé les corps qui présentent des écarts plus grands à la loi de Dulong et Petit a été l'objet d'hypothèses plus nombreuses encore : on peut même dire plus gratuites. Il est vrai qu'il faut une certaine largeur d'esprit pour ne pas voir dans

---

([1]) *Voir* Hirn, *Théorie mécanique de la chaleur.*

([2]) E. Edlund, *Untersuchung über die bei Volumveränderung fester Körper enstehenden Wärmephänomene sowie deren Verhältniss zu der dabei gelestein mechanischen Arbeit* (*Ann. de Pogg.*, t. CXIV, p. 1).

([3]) Cette proposition n'est claire qu'autant que l'on attache au mot *atome* le sens que Kopp lui donne.

([4]) H. Kopp, *Annalen der Chemie und Pharmacie,* 1863, t. CXXVI, p. 362; et 1864 et 1865, t. III, Suppl., p. 1 et 289.

cette série la réunion de corps paraissant réellement faire exception à la loi.

On crut en premier lieu que c'était dans les chiffres exprimant le poids atomique qu'il fallait chercher l'explication des anomalies que les poids atomiques étaient trop faibles. Il est vrai que la loi de Dulong et Petit se trouvait satisfaite en doublant le poids atomique du bore et en quadruplant celui du carbone; mais, si une difficulté s'évanouissait, il en naissait une autre plus grande : les poids atomiques ainsi obtenus étaient en opposition manifeste avec la loi d'Avogadro, qui présente beaucoup plus de probabilités d'exactitude que celle de Dulong et Petit.

Parmi les principales hypothèses qui ont été faites dans la suite se trouve celle de H. Kopp (*loc. cit.*). Ce physicien admet que certains corps que nous croyons élémentaires sont des combinaisons d'autres éléments et même des combinaisons d'ordres différents, de façon que les corps à chaleur spécifique trop faible seraient des combinaisons plus simples et que les corps possédant une chaleur spécifique trop grande seraient des combinaisons plus compliquées. Nous serions entraîné trop loin si nous voulions passer en revue, avec M. H. Kopp, les faits qu'il croit pouvoir invoquer à l'appui de son hypothèse.

Récemment M. H.-F. Weber [1] a déterminé le calorique spécifique du carbone sous ses différents états allotropiques entre des limites de températures assez éloignées, et il a montré que la chaleur spécifique du carbone augmente très-rapidement avec la température, au point qu'à 500 degrés environ elle satisfait à la loi de Dulong et Petit : au lieu du chiffre 1,8 on obtient le chiffre 6,4. Entre zéro et 500 degrés, la valeur spécifique a donc triplé. En rapportant ce fait, M. Weber fait remarquer qu'il ne

---

(1) H.-F. Weber, *Die specifische Wärme des Kohlenstoffs* (*Berichte der deutsch. chem. Gesells.*, t. V, p. 303).

faut pas voir là une confirmation de la loi de Dulong et Petit, mais plutôt une infirmation; car, si la chaleur spécifique augmente pour certains corps dans de telles proportions avec la température, on pourrait inventer telle loi qu'on voudrait; il suffirait pour la démontrer de choisir la température qui donne à la chaleur spécifique le chiffre désiré.

M. Lothar Meyer ([1]) trouve avec raison que les conclusions que M. Weber a tirées de ses expériences sont au moins exagérées, et il propose les considérations suivantes pour mettre l'hypothèse de Kopp en harmonie avec les faits découverts par M. Weber. « Par ces considérations, dit M. Lothar Meyer, je n'ai pas la prétention d'exprimer exactement les phénomènes qui ont lieu, je veux seulement montrer comment on peut se rendre compte d'exceptions qui, à première vue, paraissent être difficiles à interpréter. » Selon lui, chaque atome d'un élément serait composé de plusieurs parties, ou sous-atomes, qui se meuvent comme système unique à de basses températures, mais qui se décomposent en un nombre plus ou moins grand de parties à des températures plus ou moins élevées. « Pour fixer les idées, continue-t-il, supposons qu'un atome de carbone, qui pèse 12, soit composé de 6 sous-atomes. A zéro, ces 6 sous-atomes forment un système se mouvant comme une seule masse. Pour augmenter sa température de 1 degré, il faut lui communiquer la quantité de chaleur qui correspond à la chaleur atomique à zéro, c'est-à-dire 1, 1. A 100 degrés environ on doit lui communiquer une quantité double de la chaleur pour obtenir la même augmentation de température; à 200 degrés les 12 unités de poids de carbone demandent 3 fois autant de chaleur qu'à zéro, et ainsi de suite. Tout cela devient fa-

([1]) LOTHAR MEYER, *Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik*, p. 87 et 101. Breslau, 1872.

cile à comprendre dès que l'on admet que le système des 6 sous-atomes se décompose à 100 degrés en deux autres, chacun de 3 sous-atomes, sur lesquels les 2,2 de chaleur se répartissent de façon qu'il en revienne 1,1 à chacun. A 200 degrés les masses se composent seulement de 2 sous-atomes, le $\frac{1}{3}$ de ce qu'elles étaient à zéro; elles demanderont donc 3 fois plus de chaleur, etc.... » En d'autres termes, si nous avons bien compris la pensée de M. L. Mayer, la chaleur spécifique du carbone serait 6 fois plus petite à zéro qu'à 500 degrés, parce que le poids de son système de sous-atomes serait 6 fois plus grand à zéro qu'à 500 degrés.

Enfin, dans le courant de cette année même, M. Mendeleeff a publié un intéressant travail sur cette question [1], qui contribuera bien certainement à la solution du problème, car il est riche d'observations fondées.

M. Mendeleeff a ordonné dans un tableau tous les corps simples ou composés gazeux, d'après la grandeur des écarts que présentent leurs chaleurs moléculaires avec la loi de Dulong et Petit, et par l'examen de ce tableau il a remarqué que :

La chaleur moléculaire étant tantôt plus grande et tantôt plus petite que ce qu'elle devait être d'après la loi de Dulong, ce sont les corps qui ont un grand poids moléculaire qui présentent le maximum des différences positives, et le maximum des différences négatives a lieu pour les corps qui ont un petit poids moléculaire.

Un second tableau, dans lequel il a ordonné les corps solides d'après le même principe, lui a permis d'observer que :

1° La chaleur spécifique devient plus petite à mesure que le nombre d'atomes croît dans la molécule ; elle arrive

---

[1] Ce travail n'a encore été publié qu'en russe; il a paru dans le *Journal de la Société chimique russe* (t. II, p. 28-46). J'en dois la connaissance à l'obligeance d'un de mes amis.

à donner le chiffre 2,4, puis peut donner un nombre plus faible, ce qui tend à démontrer un travail négatif;

2° A nombre égal d'atomes dans la molécule, la chaleur spécifique s'amoindrit quand le poids et le volume moléculaire augmentent;

3° Le chiffre 6,4 exprime probablement avec exactitude la chaleur atomique d'un grand nombre de solides, parce que leurs molécules présentent un même nombre d'atomes;

4° La petite chaleur spécifique du carbone s'explique par le faible poids atomique et la grande complication de sa molécule : cette complication ressort de la non-volatilité, de l'existence des acides découverts par Brodie et Berthelot, ainsi que de la grande facilité avec laquelle le carbone donne des composés hydrogénés, ce qui correspond toujours à une complication de la molécule.

On voit par ce qui précède qu'en dehors des remarques de M. Mendeleeff, qui s'appuient sur des faits, les considérations et hypothèses qui ont été formulées par les physiciens sur cette question sont loin de la résoudre; elles ne font en réalité que soulever d'autres questions et donnent une idée de la complication du problème.

Le moment n'est pas encore venu de résoudre le problème au moyen des matériaux dont on peut disposer aujourd'hui : ils sont insuffisants, et il serait à désirer que leur nombre augmentât. Contribuer dans la mesure de mes forces à la solution de ce problème est la tâche que je me suis imposée, et j'ai l'honneur de présenter à l'Académie cette première partie de mon travail.

Il était connu de longue date que la chaleur spécifique des corps augmentait avec la température; M. H.-F. Weber a fait voir que pour le carbone elle triplait dans des limites de température encore accessibles à l'expérience, et il a cru voir là une infirmation de la loi de Dulong et Petit. Cependant, si les chaleurs spécifiques étaient une fonction simple de la température, on pourrait entrevoir la possi-

bilité de déterminer cette fonction et par conséquent de fixer pour chaque température la part de chaleur qui revient à l'atome et celle employée au travail intérieur.

Une première question à résoudre est donc celle de savoir si cette fonction est simple ou non, c'est-à-dire si l'augmentation du calorique spécifique dépend seulement de l'augmentation de température du corps ou encore d'un autre facteur, du volume peut-être.

En ce qui concerne les corps solides, M. Wilhelm Weber (¹) avait déjà fait, il y a longtemps, des recherches dans ce sens. Il comprimait par un effort subit extérieur une masse métallique et notait l'augmentation de température qui se produisait de ce chef ; il termine son travail par cette conclusion :

« Nous avons remarqué que pour la plupart des corps solides la température augmente lors d'une diminution subite de volume : par conséquent le corps renfermait un excès de chaleur sous son volume primitif; nous en concluons que les corps solides réclament plus de chaleur sous un grand volume que sous un volume faible; en d'autres termes, que la chaleur spécifique sous pression constante est plus grande que la chaleur spécifique sous volume constant. »

Ces expériences de Weber ont été faites à une époque où les vues des physiciens sur la chaleur étaient tout autres que celles d'aujourd'hui ; sans discuter ses travaux on peut émettre un doute sur la rigueur de ses conclusions : en effet, l'effort qu'il a fallu faire pour comprimer les métaux pendant ces expériences n'est pas étranger à l'augmentation de chaleur constatée, et, malgré les probabilités d'exactitude que possèdent les conclusions de M. W. Weber, on ne peut se défendre d'une certaine réserve à leur égard. Il est évident

(¹) Wilhelm Weber, *Ueber die specifische Wärme fester Körper, insbesondere der Metalle* (*Ann. de Pogg.*, t. XX, p. 177).

que, si l'on pouvait obtenir une variation de volume des corps sans l'application d'une force extérieure, ces objections s'évanouiraient. Les corps qui se dilatent régulièrement avec la température ne peuvent être employés à résoudre le problème ; car, si l'on constatait même une augmentation du calorique spécifique avec le volume, on ne serait pas fixé sur la question de savoir s'il faut attribuer cet accroissement à l'augmentation du volume ou de la température, puisque l'un peut être la mesure de l'autre. Cependant il en est autrement des corps qui *se contractent* par la chaleur et qui présentent un maximum de densité à une certaine température; pour ceux-ci, on peut dire que, si l'on observe une diminution de la chaleur spécifique entre les limites de température auxquelles correspond le volume minimum, c'est bien à la variation du volume qu'il faut rapporter le phénomène et non à la température qui aurait dû produire un effet opposé.

Les corps qui présentent un maximum de densité sont assez nombreux ; il m'a semblé que, pour la solution de la question qui nous occupe, les alliages métalliques convenaient le mieux : car, leurs constituants étant solides aux températures ordinaires, il n'y a pas lieu de tenir compte de l'hypothèse de Kopp. On ne connaissait cependant qu'un seul alliage jouissant de cette propriété : c'est celui qui porte le nom d'*alliage de Rose;* j'ai pu y joindre trois autres, de sorte que les probabilités d'exactitude de ces recherches se trouvent être plus grandes.

Dilatation des alliages.

Il importait de déterminer avec le plus grand soin la dilatation des alliages de degré en degré pour arriver à la connaissance exacte des températures auxquelles les anomalies de la dilatation se présentent.

Deux physiciens se sont occupés de déterminations de ce

genre : ce sont G.-A. Erman et H. Kopp ; ils ont donné chacun une méthode différente pour atteindre le but proposé. Erman [1] employait à cet effet la balance hydrostatique : il plaçait la substance à essayer dans une capsule suspendue au plateau d'une balance et faisait plonger cette capsule totalement dans un bain d'huile dont on pouvait augmenter la température ; il déterminait la densité du métal à différents degrés par pesées, et en déduisait la dilatation. Cette méthode ne paraît pas suffisamment exacte, car, pour ne signaler qu'un seul de ses défauts, les courants d'air chaud ascendant provenant du foyer sur lequel se trouvait le bain d'huile devaient tendre à entraîner le fléau de la balance et influencer par là le résultat des pesées.

H. Kopp [2] employa une autre méthode lorsqu'il détermina les changements de volume qui surviennent pendant la fusion des corps. Il prenait un petit vase cylindrique en verre fermé à un bout, le remplissait d'huile d'olive dont il connaissait le coefficient de dilatation, y plongeait ensuite le corps à examiner et fermait le vase au moyen d'un bouchon de liége traversé par un tube de verre très-étroit. Portant ensuite cet appareil à différentes températures dans un bain d'huile, il observait l'ascension de l'huile d'olive dans le tube étroit : elle devait exprimer la somme de la dilatation de l'huile et du corps à examiner ; la première étant connue, on pouvait arriver à la connaissance de la seconde. Cette méthode est bonne en principe, c'est celle-là que j'ai suivie : j'ai cru devoir pourtant y apporter quelques changements dans les détails.

L'appareil que j'ai fait construire est figuré *Pl. III*, *fig.* 1,

---

(1) Erman, *Ueber den Einfluss der Liquefaction auf das Volumen und die Ausdehnbarkeit einiger Körper* (*Ann. de Pogg.*, t. IX, p. 557).

(2) H. Kopp, *Ueber die Volumänderungen einiger Substanzen beim Erwärmen und Schmelzen* (*Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. XCIII ; 1855).

en quart de grandeur naturelle. Il se compose d'un réservoir sphérique de verre R, destiné à recevoir le corps à examiner ainsi que l'huile d'olive. Ce réservoir est fermé par un thermomètre rodé sur l'ouverture, de manière à opérer une fermeture aussi parfaite que possible; la boule du thermomètre se trouve à peu près au centre du réservoir de verre. A la sphère de verre est soudé un tube très-étroit V, dont la partie inférieure plonge un peu dans la boule, comme l'indique la figure; il est exactement calibré et divisé en un certain nombre de parties égales (200). Ce tube a environ 20 centimètres de long. Si nous supposons maintenant l'appareil fermé et plein d'huile jusqu'à la division zéro du tube V, il suffit, vu ses proportions, de le chauffer de 5 degrés environ pour provoquer l'ascension de l'huile jusqu'à la 200e division. On ne pourrait donc se servir de cet instrument qu'entre des limites restreintes de 5 degrés de température. Pour obvier à cet inconvénient, il se trouve vis-à-vis du tube V un autre tube également soudé à la sphère et portant un entonnoir E muni d'un robinet Q. Lorsque, par suite de la dilatation, l'huile est arrivée au haut du tube V, on ouvre le robinet Q et l'huile s'écoule dans l'entonnoir E; en insufflant légèrement de l'air dans le tube V, on force l'huile à descendre de nouveau jusqu'au zéro de l'échelle; cela fait, on ferme le robinet et l'appareil se trouve prêt à subir derechef l'influence d'une augmentation de 5 degrés de température. L'huile ayant encore rempli le tube V, on la laisse écouler en E, et ainsi de suite : on peut donc par ce moyen employer cet appareil entre des limites de température aussi grandes que le permet l'huile elle-même. Il est clair qu'on aurait pu s'épargner cette manœuvre en prenant le tube V plus long, mais il y aurait eu un inconvénient plus grand encore; on peut en effet facilement s'assurer que, si même l'appareil ne devait venir qu'entre zéro et 100 degrés, le tube V devrait avoir 4 mètres de haut! Laisser successivement écouler de l'huile hors de l'appareil a, il

est vrai, un inconvénient : la portion d'huile sortie de l'appareil ne participant plus à la dilatation de la quantité restée, il y aura lieu de faire subir aux indications fournies par la lecture de l'échelle du tube V une certaine correction ; nous verrons plus loin comment se fait cette correction. Cet appareil est maintenu au moyen d'une pince de laiton au milieu d'un bain d'huile qu'on peut chauffer. Dans le bain d'huile plonge encore un thermomètre que nous n'avons pas indiqué sur la Planche pour ne pas trop compliquer la figure.

Avant de se servir de cet appareil, il fallait déterminer son volume ou plutôt le rapport existant entre le volume A du réservoir R jusqu'au zéro du tube V et le volume a compris entre deux divisions du tube V. Cette opération a été faite en pesant l'appareil plein de mercure jusqu'à la division 200, etc., d'après la méthode ordinaire ; voici le résultat des six déterminations que nous avons faites ; le rapport $\frac{A}{a}$ a été trouvé égal à :

1°.....................	17619,2
2°.....................	17620,3
3°.....................	17619,0
4°.....................	17619,7
5°.....................	17619,0
6°.....................	17620,8
Moyenne.........	17620,6

Nous prendrons le volume d'une division du tube V comme *unité de volume* dans ce qui suit :

Le coefficient de dilatation du verre, déterminé également d'après les méthodes ordinaires, a été trouvé égal à 0,00002525 entre zéro et 125 degrés.

En possession de ces chiffres, on peut maintenant employer cet appareil à déterminer le coefficient de dilatation

de l'huile d'olive qui servira plus tard à déterminer la dilatation des alliages.

De l'huile d'olive épurée, telle que la fournit le commerce, a été abandonnée pendant quelque temps sous une cloche dans le vide, afin de la sécher le plus complétement possible. Sa densité, déterminée par la méthode du flacon, était 0,9255. Exposer en détail la conduite de l'opération, donner une idée du temps nécessaire pour que l'équilibre de température s'établisse au dehors et au dedans de l'appareil, signaler, en un mot, les précautions dont il faut s'entourer pour mener à bonne fin une détermination de ce genre, aurait, à la vérité, un certain intérêt; cependant nous ne le ferons pas, parce que nous sommes convaincu que cette exposition serait encore plus fastidieuse qu'utile. Nous passerons donc immédiatement au résultat obtenu. Cinq séries de neuf observations chacune ont conduit à la formule suivante :

$$V_t = V_o(1 + 0,000786\,t + 0,0000007721\,t^2 - 0,0000000003428\,t^3);$$

elle s'applique à des températures comprises entre zéro et 125 degrés.

Erman et Kopp avaient trouvé respectivement pour l'huile d'olive, lors de leurs recherches, les formules suivantes :

$$V_t = V_o(1 + 0,000890\,t + 0,00000044450\,t^2 + 0,0000000009317\,t^3) \quad \text{(Erman.)}$$

$$V_t = V_o(1 + 0,000789\,t + 0,0000007726\,t^2 - 0,00000000887\,t^3) \quad \text{(Kopp.)}$$

On voit que notre formule s'accorde assez bien avec celle de Kopp; cette concordance n'a pas pourtant grande signification et peut être due au hasard, car l'huile d'olive, telle que le commerce la fournit, n'est pas constante dans ses propriétés.

Ces déterminations préliminaires terminées, on peut passer à l'étude de la dilatation des alliages.

Les alliages dont je me suis servi sont les alliages dits *fusibles* et connus sous les noms d'*alliages de Rose, de Darcet, de Wood* et de *Lipowitz* [1], composés de bismuth, de plomb, d'étain et de cadmium.

---

[1] Il est important d'avoir des métaux de la plus grande pureté, afin que les résultats obtenus lors de la détermination de la dilatation et de la chaleur spécifique de ces alliages ne puissent être rapportés à une cause extérieure quelconque. J'ai pu me procurer de l'étain et du cadmium dans lesquels j'ai été impuissant pour découvrir la moindre trace de matière étrangère, si ce n'est toutefois dans le cadmium qui renfermait du fer, mais en quantité tellement faible que je n'ai pas cru devoir soumettre le métal à un traitement spécial, n'étant pas certain de pouvoir éliminer des quantités si minimes d'un métal étranger.

Il n'en a pas été de même pour le plomb et le bismuth. Je me suis procuré du plomb pur par la méthode qu'a indiquée M. Stas dans ses admirables recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques. Je me suis procuré ainsi au delà de 500 grammes de plomb pur.

La purification du bismuth m'a présenté d'assez grandes difficultés, n'ayant pu trouver nulle part une méthode donnant des résultats certains; je me suis arrêté au procédé suivant, pour obtenir le métal employé dans mes expériences : 1 $\frac{1}{2}$ kilogramme de nitrate de bismuth pur du commerce a été soumis à quelques cristallisations; le sel ainsi obtenu fut dissous de nouveau dans de l'eau acidulée par de l'acide nitrique, et cette solution fut versée par petites portions dans un volume énorme d'eau pure. L'eau était agitée avant et après l'addition du nitrate de bismuth; elle a été ensuite abandonnée pour permettre le dépôt du sel basique formé. Ce sel a été lavé quelquefois encore par décantation, puis jeté sur des filtres, lavé à l'eau pure et enfin séché dans une étuve. Le nitrate basique ainsi obtenu, formant une poudre cristalline d'un blanc éblouissant, a été chauffé au rouge sombre dans des creusets en porcelaine pendant six heures, afin de décomposer le nitrate et d'obtenir l'oxyde de bismuth pur.

Cet oxyde a été ensuite introduit dans des tubes en verre de Bohême qu'on chauffait sur un fourneau, et réduit par un courant d'hydrogène qui avait au préalable circulé sur des tournures de cuivre chauffées, afin de le dépouiller de l'arsenic qu'il aurait pu renfermer. La réduction de l'oxyde de bismuth marche avec grande facilité; on obtient un métal possédant au plus haut degré la tendance à cristalliser. Le bismuth ainsi obtenu aurait pu contenir de l'antimoine; je n'ai pourtant pas pu en dé-

Voici la composition centésimale de chacun d'eux :

Alliage de Rose.. ..	Bi...	48,902
	Sn...	23,553
	Pb...	27,545
		100,000

chiffres qui conduisent à la formule $Bi^7 Sn^6 Pb^4$.

Alliage de Darcet...	Bi...	49,247
	Sn...	21,210
	Pb...	27,553
		100,000

d'où la formule $Bi^{13} Sn^{10} Pb^8$.

Alliage de Wood....	Bi....	55,74
	Sn....	13,73
	Pb...	13,73
	Cd...	16,80
		100,000

On en déduit

$$Bi^4 Pb Cd^2 Sn^2.$$

Alliage de Lipowitz..	Bi....	49,98
	Sn....	12,76
	Pb...	26,88
	Cd...	10,38
		100,00

ce qui donne

$$Bi^{11} Pb^6 Sn^5 Cd^4.$$

Les métaux purs ont été fondus dans un tube de verre où passait un courant d'hydrogène, pour prévenir toute

---

celer la présence. Le métal a été fondu encore une fois et coulé en lingots; ceux-ci pesaient 450 grammes; 200 grammes environ se sont donc perdus pendant le traitemént.

oxydation pendant la fusion, et les alliages ont été coulés dans une lingotière en acier.

Le poids spécifique de ces alliages réduit au vide et à la température de 4 degrés a été trouvé comme il suit :

Alliage de Rose............	9,5125
» Darcet	9,6401
» Lipowitz.........	9,7244
» Wood...........	9,1106

Nous allons maintenant décrire à grands traits la détermination de la dilatation de ces alliages.

On pèse la quantité d'alliage que l'on veut employer. Cela fait, on remplit l'appareil d'huile jusqu'à la division 200 du tube V et on le pèse; on l'ouvre ensuite avec précaution pour ne pas occasionner un épanchement du liquide et l'on y introduit la portion pesée d'alliage qui expulsera une quantité d'huile correspondant à son volume; on ferme de nouveau l'appareil, on l'essuie convenablement, on le lave extérieurement à l'éther pour enlever toute huile adhérente et l'on pèse de nouveau. Si a est le poids de l'appareil vide, b le poids de l'appareil plein d'huile, c le poids de l'alliage et d le poids de l'appareil renfermant l'alliage et l'huile, $b + c - d$ sera le poids de l'huile expulsée par l'introduction du métal; or nous savons que $b - a$ d'huile occupent $17619,6 + 200$ unités de volume : donc le volume x du métal sera donné par

$$x = \frac{17619,6\,(b + c - d)}{b - a}$$

à la température à laquelle les pesées auront été faites.

L'appareil étant encore plein d'huile jusqu'à la division 200, on le porte dans la glace fondante, en ayant soin de ne l'enfoncer que peu à peu : l'huile descend dans la colonne V; puis par l'entonnoir E on en laisse rentrer la quantité nécessaire pour que, la température étant à

zéro, l'huile se trouve également au zéro de l'échelle V. On a eu soin de noter exactement le volume d'huile exprimé en divisions du tube V qu'on a dû faire entrer pour arriver à ce résultat. Cette opération ne présente pas autant de difficultés qu'on pourrait le croire, parce qu'il est toujours possible de faire en sorte que l'huile descende en V avec une lenteur telle que l'on puisse parfaitement mesurer la quantité d'huile qu'on doit faire entrer. On connaîtra ainsi le volume V_m du métal et le volume V_h de l'huile à zéro.

Cela étant, on porte l'appareil dans le bain d'huile B, dont on a soin d'amener la température à 5 degrés environ; au bout d'une heure environ, l'équilibre est établi entre les températures extérieure et intérieure de l'appareil; l'huile est montée maintenant jusqu'à la division 198, par exemple. On ouvre le robinet et on laisse écouler ces 198 divisions, qu'on note, puis on augmente la température du bain d'huile de nouveau de 5 degrés environ; l'huile atteint maintenant la division 196, par exemple; on laisse de nouveau écouler ces 196 divisions et l'on porte la température du bain d'huile à 5 degrés de plus, et ainsi de suite. On obtient par là trois séries de chiffres qu'on peut porter dans trois colonnes : la première exprimera les températures; la deuxième le volume de l'huile à ces températures et la troisième la quantité d'huile écoulée. On corrige alors tous les chiffres de la deuxième colonne au moyen de ceux de la troisième, comme il suit. Reprenant l'exemple de plus haut, nous avons vu qu'à 5 degrés il s'est écoulé 198 divisions d'huile; elles n'ont pas participé à la dilatation de l'huile entre 5 et 10 degrés; il s'agit de trouver l'erreur produite de ce chef. A 10 degrés, le volume de l'huile et de l'alliage se compose des 17619,6 qu'il avait à zéro, plus des 198 obtenus de zéro à 5 degrés, plus enfin de la quantité dont les 198 se seraient dilatés par l'effet de ces 5 degrés; cette quantité se calcule d'après la formule

de dilatation de l'huile; on trouve dans ce cas 0,78; donc à 10 degrés le volume de l'huile et de l'alliage est

$$\begin{array}{r} 17619,6 \\ 198,0 \\ 196,0 \\ 0,78 \\ \hline 17914,38 \end{array}$$

Si l'on calcule maintenant quel serait le volume de l'huile à 10 degrés d'après la formule précitée et si l'on soustrait le chiffre ainsi obtenu de 17914,38, on obtient le volume de l'alliage à 10 degrés, et ainsi de suite. Nous avons fait un grand nombre de séries de déterminations pour les différents alliages, et nous avons pu remarquer ce fait curieux, que ce n'est que lorsque l'alliage a été fondu plusieurs fois et qu'il a pu se solidifier lentement au sein même de l'huile, c'est-à-dire sans subir l'action d'une force extérieure, qu'il donne des résultats concordant entre eux. Si l'on emploie ce métal au sortir de la lingotière, sa dilatation est très-capricieuse. Cette anomalie trouverait peut-être une explication par cette considération que chacun de ces alliages, possédant un maximum de densité, exerce, en se refroidissant au delà de ce maximum, une pression considérable sur les parois de la lingotière qui, suffisamment résistantes, écrouissent en quelque sorte le métal, et obligent ses particules à s'orienter différemment. Lorsque cet écrouissage a disparu par suite d'un recuit, le métal montre une dilatation d'une régularité remarquable.

Les résultats obtenus pour les quatre alliages précités sont figurés par les courbes n°s 1, 2, 3 et 4 de la *Pl. III*. Les abscisses de ces courbes sont proportionnelles aux températures et les ordonnées aux volumes; le volume à zéro du métal a été pris pour unité et représenté par zéro dans les figures. Chacun de ces diagrammes est la moyenne de trois séries d'observations. Ces diagrammes n'ont d'autre but

que de donner une idée de la variation de volume de ces alliages. Un dessin, quelque soin que l'on mette à son exécution, étant toujours entaché d'erreurs, nous avons reproduit la valeur des ordonnées aux différentes températures dans les tableaux suivants, qui sont aussi ceux que nous discuterons.

Métal de Rose.		Métal de Darcet.	
Températures.	Volumes.	Températures.	Volumes.
0	1,00000	0	1,00000
5	1,00122	5	1,00250
10	1,00226	10	1,00552
15	1,00323	15	1,00756
20	1,00443	20	1,00981
25	1,00554	25	1,01284
30	1,00750	30	1,01531
35	1,01106	35	1,01825
40	1,01343	40	1,01720
45	1,01203	45	1,01320
50	0,99467	50	1,01261
55	0,99368	55	1,02250
60	0,99815	60	1,03160
65	1,00632	65	1,03723
70	1,01024	70	1,04380
75	1,01082	75	1,04662
80	1,01140	80	1,04989
85	1,01200	85	1,05215
90	1,01265	90	1,05395
95	Fusion.	95	Fusion.
100	1,04500	100	1,09514
105	1,04920	105	1,09913
110	1,05237	110	1,10327
115	1,05553	115	1,11062
120	1,05849	120	1,11465
125	1,06101	125	1,11862

Métal de Lipowitz.		Métal de Wood.	
Températures.	Volumes.	Températures.	Volumes.
0	1,00000	0	1,00000
5	1,00152	5	1,00000
10	1,00223	10	0,99950
15	1,00285	15	0,99778
20	1,00367	20	0,99695
25	1,00385	25	0,99585
30	1,00092	30	0,99660
35	0,99838	35	0,99757
40	0,99790	40	0,99889
45	0,99905	45	1,00043
50	1,00133	50	1,00187
55	1,00344	55	1,00345
60	1,00556	60	1,00487
65	1,00793	65	1,00643
	Fusion.		
70	1,03133	70	1,00832
75	1,03620	75	1,01033
80	1,04057	80	1,01165
			Fusion.
85	1,04560	85	1,03150
90	1,05045	90	1,03562
95	1,05500	95	1,03971
100	1,06024	100	1,04382
105	1,06466	105	1,04817
110	1,06952	110	1,05256
115	1,07433	115	1,05688
120	1,07968	120	1,06124

Un mot maintenant sur le degré de confiance à accorder à ces chiffres.

Il est évident que l'on n'est pas maître de produire dans le bain d'huile B une augmentation *constante et rigoureuse* de 5 degrés de température et de la maintenir pendant tout le temps qu'il faut à l'alliage et à l'huile de l'appareil

pour participer à cette augmentation de température; il y a tantôt plus de 5 degrés, tantôt moins; les lectures que l'on fait se rapportent donc à des températures très-diverses; mais les résultats consignés dans les tables ont été rapportés à des écarts constants de 5 degrés, comme il suit : trois séries d'observations avaient été faites pour chaque métal, elles donnaient le volume en divisions du tube V des alliages pour différentes températures. Ces résultats ont été traduits graphiquement par un diagramme à une échelle telle que l'unité de volume se trouvait représentée par 1 *millimètre*; on pouvait donc encore répondre avec une exactitude relative des premières fractions de ces volumes. Il est bien entendu que les ordonnées de ces diagrammes ne représentaient que la différence entre le volume des alliages aux différentes températures et à zéro pour en restreindre les dimensions, qui sans cela auraient dépassé 6 mètres, les volumes des métaux ayant été en moyenne de 6000 divisions. Les différents points ainsi obtenus formaient à peu près une ligne continue : les uns étaient trop haut, les autres trop bas; les erreurs d'observation inévitables en étaient la cause. En se laissant guider par « le sentiment des courbes », on a tracé une ligne moyenne reliant ces différents points; les erreurs d'observation étaient ainsi corrigées en partie.

Les ordonnées de la courbe se rapportant à des écarts de température de 5 degrés ont été mesurées, ajoutées au chiffre exprimant l'alliage à zéro et divisées par ce chiffre même; elles ont fourni les chiffres qui se trouvent relatés dans les tableaux et d'après lesquels les diagrammes à petite échelle de la *Pl. III* ont été tracés. Il est facile de voir que la valeur de la quatrième décimale de ces nombres est encore certaine; la dernière est douteuse.

En augmentant la quantité de métal soumis à l'expérience, en prenant, par exemple, 12000 divisions au lieu de 6000, on aurait augmenté encore l'exactitude des déter-

minations, mais cela n'était pas possible, parce qu'alors la boule de l'appareil aurait été remplie au delà de la moitié, et le métal, après avoir été fondu, aurait brisé inévitablement l'appareil, puisque, en se refroidissant, il devait se dilater entre certaines limites de température; si, au contraire, le métal occupe moins de la moitié de l'appareil, il peut encore se dilater sans occasionner de rupture, puisqu'il n'est pas gêné dans son mouvement vers le haut par un recouvrement du verre.

On voit par l'inspection des tableaux et des diagrammes que chacun de ces alliages possède un maximum de densité. Il est probable qu'il en est de même de tous les alliages de même nature. En ce qui concerne l'alliage de Rose, les recherches d'Erman trouvent ici une confirmation ; nous devons dire cependant que les résultats d'Erman et les nôtres ne sont pas superposables dans les détails; ainsi Erman a trouvé que le maximum de densité de l'alliage avait lieu à la température de 68,7, tandis que nous le trouvons à 55 degrés; il y a aussi une différence dans la valeur de la dilatation; les chiffres auxquels nous sommes arrivé sont tantôt plus grands, tantôt plus petits que ceux d'Erman. Cette divergence peut provenir de l'alliage qu'il a employé et qui n'était probablement pas pur, car il lui a trouvé comme point de fusion 93,7, tandis que nous trouvons 90,25.

L'alliage de Darcet offre de grandes analogies dans sa dilatation avec celui de Rose, avec cette différence que la portion de courbe représentant la dilatation après le maximum de densité se trouve sur le prolongement de la portion de courbe avant ce maximum, ce qui n'est pas le cas pour l'alliage de Rose.

Les métaux de Wood et de Lipowitz ont leur maximum de densité à une température relativement basse (25 degrés et 38°,5); leur coefficient de dilatation à l'état liquide est beaucoup plus considérable que celui des alliages de Darcet

et de Rose; en revanche, l'augmentation de volume pendant la fusion est beaucoup plus faible.

Pendant que ces déterminations nous occupaient, nous avons essayé de suivre la variation de volume de ces alliages *pendant la fusion;* on n'arrive à aucun résultat satisfaisant : les chiffres obtenus concordaient mal, on n'en pouvait tirer aucun enseignement; c'est pourquoi nous avons pointillé les parties des diagrammes se rapportant aux températures de fusion, pour ne rien spécifier sous ce rapport.

Tels sont sommairement les résultats auxquels nous sommes arrivé quant à la dilatation de ces alliages; nous allons maintenant passer à la détermination de leur chaleur spécifique.

Chaleur spécifique des alliages.

Le but que nous avions en vue était de déterminer la chaleur spécifique de ces alliages pour des écarts de température relativement faibles, afin de vérifier si les anomalies que ces alliages montraient dans leur dilatation trouvaient leurs analogues dans la variation de la chaleur spécifique.

Seule, la méthode de mesure de la chaleur spécifique par la durée du refroidissement pouvait être employée à cet effet; les autres méthodes, y compris la méthode perfectionnée de MM. Wulner et Bettendorf, ne peuvent donner que la chaleur spécifique moyenne entre des limites de température assez éloignées et ne renseignent pas sur la manière dont elle varie entre ces limites.

Telle qu'elle a été appliquée par Dulong et Petit, la méthode du refroidissement ne donne pas des résultats très-satisfaisants pour les corps solides : c'est ce qu'a fait voir M. Regnault. Le milieu de la substance soumise au refroidissement est toujours plus chaud que les parois du

vase qui la renferme : ce sont elles qui rayonnent, c'est leur température qu'on devrait mesurer à des intervalles de temps égaux pour arriver à de bons résultats et non la température au milieu. Cette méthode a donné pour toutes les substances expérimentées une chaleur spécifique trop grande. Avant d'appliquer cette méthode à la détermination de la chaleur spécifique des alliages, elle devait donc subir quelques modifications ayant pour but d'éliminer ses inconvénients ; nous croyons y être parvenu de la manière suivante :

Au lieu de déterminer la température de la substance soumise au refroidissement en son milieu au moyen d'un thermomètre ordinaire, nous avons déterminé la température de la surface même du vase qui renferme le corps *au moyen de la pile thermo-électrique*. Appliquant à cette mesure l'appareil thermométrique le plus sensible dont on puisse disposer, il devenait probable que les résultats gagneraient en exactitude; on verra, par les chiffres que nous communiquerons plus loin, s'il en a réellement été ainsi.

Pour rendre possible la mesure des températures entre des limites assez grandes au moyen de la pile thermo-électrique, il a fallu prendre des dispositions particulières dont nous allons essayer de donner une idée.

La *fig.* 2 de la *Pl. II* représente l'appareil dans son ensemble. Il se compose de trois parties différentes : du porte-substance *a* ; d'une pile thermo-électrique avec ses accessoires *b* ; d'une enveloppe *c* comprenant les deux parties précédentes. Nous allons examiner chacune de ces parties.

a. Le porte-substance consiste en un vase hémisphérique S, en fer aussi mince que possible pour diminuer son poids ; sa surface extérieure est noircie au noir de fumée et il reçoit dans son intérieur la substance dont on veut déterminer la chaleur spécifique. Un couvercle percé le ferme. Par l'ouverture de ce couvercle passe un dé de fer très-large, tournant son ouverture vers l'extérieur du vase

et dans lequel on verse du mercure; c'est dans ce mercure que plonge la boule d'un thermomètre ordinaire désigné par T dans la figure. Par ce moyen on opère un contact continu entre le mercure du thermomètre et l'alliage qui se trouvera dans le vase S. Le dé de fer est nécessaire pour empêcher la rupture de la boule du thermomètre lorsque l'alliage fondu en S se solidifie; par cette disposition il presse en se refroidissant sur le dé de fer, qui peut céder suffisamment avant de transmettre la pression au verre du thermomètre. Le vase S est attaché par trois fils de soie au thermomètre T. Celui-ci est d'une construction particulière : destiné à être plongé en partie dans un grand vase V, dont il sera question plus tard, il a $0^m,90$ de long et le zéro se trouve en son milieu, soit donc à $0^m,45$ de la boule; la partie comprise entre la boule et le zéro de l'échelle est un tube de verre parfaitement cylindrique qui passe à travers une boîte à bourrage *c*, de manière à permettre l'élèvement et l'abaissement du thermomètre sans compromettre la fermeture du vase V. Ce thermomètre ne servira en réalité qu'à former la graduation de la pile thermo-électrique, comme on le verra plus tard.

b. Au-dessous du vase S et en P se trouve la pile thermo-électrique ; elle est fixée au couvercle inférieur du vase V. Entre le vase S et la pile se trouve un double obturateur O, composé de deux plaques de laiton polies et superposées, que l'on peut manœuvrer de l'extérieur par l'intermédiaire de la tige *d*, qui traverse aussi une boîte à bourrage. Le but de cet obturateur est connu. Il est du reste inutile d'entrer dans des détails sur cette partie de l'instrument, qui n'est que l'appareil de Melloni.

c. La pile thermo-électrique et le vase sont renfermés dans un vase cylindrique V, assez épais pour pouvoir supporter la pression atmosphérique; le couvercle inférieur de ce vase, avons-nous vu, porte la pile P; il est de plus traversé par deux tubes t_1, t_2, par lesquels passent les deux

électrodes de la pile; celles-ci y sont fixées par de la cire à cacheter; à l'extérieur elles passent par deux tubes en caoutchouc chaussés sur les tubes t_1 et t_2, de manière à isoler les électrodes jusqu'à leur entrée dans le galvanomètre. Le vase V est noirci à l'intérieur; vers le haut se trouve un ajutage *a* que l'on peut mettre en communication avec une machine pneumatique. Tout cet appareil plonge dans un réservoir *cc* que l'on peut remplir de glace pour maintenir constante la température du vase V.

Telles sont, en quelques mots, les parties constituantes de cet appareil; nous allons passer maintenant aux déterminations préliminaires qu'il a fallu faire pour le rendre propre à la mesure des chaleurs spécifiques.

Il fallait, en premier lieu, graduer le galvanomètre de façon que ses indications pussent servir à déterminer les températures du vase S et surtout vérifier par des expériences souvent répétées si, *cæteris paribus*, une même déviation de l'aiguille du galvanomètre correspondait toujours à une même différence de température entre le vase S et les parois du vase V.

Pour cela nous avons rempli le vase S de mercure chauffé à 50 degrés environ; nous pouvions admettre avec raison que la température de la surface du vase S était la même que celle du centre, et cela à cause de la conductibilité du mercure pour la chaleur aussi bien qu'à cause de sa liquidité, qui devait tendre, par des courants intérieurs, à amener l'uniformité de température dans toute la masse.

N'ayant pu nous procurer de la glace, nous avons rempli le réservoir *cc* d'eau à la température ambiante, soit à 24 degrés. Cette eau devait maintenir la température du vase V aussi constante que l'aurait fait la glace, car, son volume étant de 64 litres, la chaleur de 250 grammes du mercure, n'ayant sur l'eau qu'un excès de température de 26 degrés, ne pouvait avoir aucun effet appréciable.

L'appareil étant ainsi installé, nous avons dégagé l'ai-

guille du galvanomètre, puis, lisant la température accusée par le thermomètre T, nous avons ouvert au même moment l'obturateur O. L'aiguille du galvanomètre s'est mise en mouvement et s'est arrêtée à un certain point, dont la lecture a été faite, pour revenir sur elle-même; lorsque ce mouvement de retour a été bien accusé, nous avons fermé l'obturateur et attendu que l'aiguille fût de nouveau revenue à zéro. Faisant une seconde lecture sur le thermomètre T et ouvrant l'obturateur O, nous obtenions de nouvelles données et ainsi de suite. On sera renseigné par le tableau suivant sur le degré de concordance qu'il y a eu entre ces différentes observations :

INDICATIONS du thermomètre T.		INDICATIONS DU GALVANOMÈTRE (*).					Moyenne.
	Excès de température sur l'enceinte.	I.	II.	III.	IV.	V.	
38,00	14,00	41,00	41,25	41,25	41,00	41,50	41,20
34,75	10,75	36,50	36,50	36,00	36,00 fort	36,00	36,41
32,40	8,40	31,50	31,50 fort	31,50	31,00	32,00	31,50
30,60	6,06	27,00	27,00	27,00 faible	27,00	27,00	27,00
29,20	5,02	24,00	24,00	23,75	24,00	24,00	23,95
28,00	4,00	21,00	21,00	21,00	20,00	21,00	20,80
27,10	3,10	19,00	18,75	»	19,00	19,00	19,94
26,04	2,04	16,50	16,50	16,50	16,75	17,00	16,65
26,10	2,06	14,00	14,00	14,50	14,50	14,00	14,20
25,06	1,06	13,00	13,00	13,50	13,00	13,50	13,20

(*) Le limbe du galvanomètre était gradué en degrés seulement, et ne donnait pas leurs subdivisions; les fractions de degré qui se trouvent dans ce tableau ont été prises au juger : elles sont donc entachées d'une certaine erreur.

Ce tableau montre que, pour un excès de 14 degrés du

corps sur la température de l'enceinte, l'aiguille du galvanomètre parcourt un arc de 41 degrés; ces 41 degrés représentent une longueur triple environ de celle qui est occupée par les 14 degrés de l'échelle du thermomètre; on voit donc que la sensibilité de l'instrument est triplée environ. On pourrait l'exalter encore en donnant une autre forme au vase S ou en le rapprochant de la pile, mais cela aurait d'autres inconvénients.

Ces résultats sont, comme on le voit, satisfaisants; ils permettent de construire une table qui donnera pour chaque indication du galvanomètre la température correspondante. Comme une telle table n'est valable que pour un appareil donné, et ne peut, par conséquent, avoir aucun intérêt général, nous ne communiquerons pas celle dont nous nous sommes servi.

On peut donc suivre avec exactitude la chute des températures de la surface du vase S au moyen de la pile thermo-électrique; cependant l'expérience démontre que, si la différence de température entre le vase S et la pile dépasse 25 à 30 degrés, les indications du galvanomètre ne sont plus comparables entre elles; cela provient de deux causes : en premier lieu de la pile même dont les intensités du courant ne sont plus proportionnelles aux différences de température au delà de certaines limites, et en second lieu de l'échauffement de l'obturateur O; celui-ci rayonne alors de la chaleur vers la pile, et l'aiguille du galvanomètre ne revient plus à zéro. On obvie à ces deux causes d'erreurs en relevant le vase S à une certaine hauteur, de façon que, l'excès de température du vase sur la pile étant, par exemple, 50 degrés, on n'obtienne qu'une déviation de 40 degrés environ de l'aiguille du galvanomètre : il est évident que dans ce cas l'obturateur ne s'échauffera plus, du moins d'une façon appréciable, au galvanomètre. Ce déplacement du vase S exige la construction d'une nouvelle table donnant les relations entre les tem-

pératures et les indications du galvanomètre dans ces conditions. Pour pouvoir placer le vase S toujours à la même distance de la pile, la tige du thermomètre T porte des repères que l'on amène devant des réticules placés sur le couvercle supérieur du calorimètre.

Le temps que met un corps placé en S à refroidir d'un certain nombre de degrés étant une fonction de sa chaleur spécifique, ainsi que de celle du vase S, de son couvercle et du thermomètre T, il faut encore déterminer la valeur en eau de ces parties de l'appareil avant de passer à la détermination de la chaleur spécifique d'une substance quelconque. Si nous désignons par μ cette valeur en eau, par P le poids d'une substance, par C sa chaleur spécifique, par P′ et C′ le poids et la chaleur spécifique d'une autre substance, et par t et t' la durée du refroidissement de ces corps pour un même nombre de degrés de température, nous aurons la relation

$$\frac{PC + \mu}{P'C' + \mu} = \frac{t}{t'},$$

qui nous permettra de calculer μ. Il faut donc déterminer t et t' pour deux substances dont la chaleur spécifique est connue. Les deux substances employées à cet effet étaient l'*eau* et la *glycérine*; l'emploi de la première se comprend, le choix de la seconde est motivé par ce que nous nous trouvions en possession d'un échantillon pur pour lequel la chaleur spécifique avait été déterminée au préalable. Voici le résultat obtenu :

De 19 à 28,5	$\mu = 1,4053$
19 à 29,25	$\mu = 1,4081$
19 à 32,5	$\mu = 1,4184$
19 à 38,0	$\mu = 1,4053$
19 à 40,8	$\mu = 1,3940$
19 à 45,0	$\mu = 1,4065$
19 à 45,0	$\mu = 1,4100$
En moyenne...	1,4082

Nous n'avons pas poussé les observations au delà de 45 degrés, parce que la tension de la vapeur d'eau à des températures supérieures est déjà trop considérable ; le froid produit par l'évaporation de l'eau aurait conduit à des chiffres erronés. On voit que, entre ces limites de 28°,5 et 45°,0, on ne peut observer de variation dans la valeur de x; on est donc autorisé à se servir de la valeur moyenne dans les déterminations qui auront lieu entre les mêmes écarts de température et même des écarts un peu plus grands. Il est inutile de faire remarquer que ces déterminations ont été faites sous la pression atmosphérique ordinaire sans vider l'appareil d'air : l'emploi de l'eau y obligeait. Les résultats n'en ont pas souffert comme cela devait être d'ailleurs, car la présence de l'air dans l'appareil, n'ayant pour effet que d'accélérer le refroidissement, devait évidemment agir de même pour l'eau et pour la glycérine, toutes deux étant prises à une même température.

En possession de ces données, on peut se servir maintenant de cet appareil pour déterminer la chaleur spécifique des corps. Il était intéressant de l'appliquer d'abord à des corps dont la chaleur spécifique était suffisamment connue pour être fixé sur la valeur de la méthode. Le graphite et le mercure ont été employés dans ce but; expérimentant parallèlement un corps solide et un corps liquide, on pouvait obtenir des données certaines sur les défauts et les qualités de la méthode; le graphite permettait de voir quelle est l'erreur qu'on peut commettre en ne poursuivant que le refroidissement du centre de la masse ou bien en ne tenant compte que du refroidissement de la surface; pour le mercure, les différences émanant de ce chef devaient s'effacer.

Chaleur spécifique du graphite.

Le graphite employé provenait d'un échantillon de

Ceylan. Il a été réduit en poudre fine et bouilli dans de l'eau régale pendant trois heures, en vue de dissoudre la plus grande partie des matières étrangères qu'il pouvait contenir, puis lavé soigneusement et desséché en le portant quelque temps à une température voisine du rouge. Il laissait encore des cendres à la combustion.

Le vase S du calorimètre a été ensuite rempli aussi complétement que possible au moyen de cette poudre; il en a reçu $21^{gr},4692$. Le tout a été chauffé dans un courant d'air chaud pendant longtemps, de façon à pouvoir être certain que toutes les parties de la masse aient participé dans la même mesure à l'augmentation de température. Le vase a été pendu ensuite au thermomètre T, de façon que la boule de celui-ci plonge dans le dé du couvercle, comme nous l'avons vu plus haut, et le tout a été porté dans le calorimètre. La température du graphite était alors de 50 degrés environ, celle des parois du calorimètre de 23. Dans les six premières séries d'observations, nous n'avons eu en vue que de déterminer les différences existant entre la chute des températures au centre et à la surface du vase S. A cet égard on doit admettre que, pendant la période d'échauffement, le vase S, recevant la chaleur du dehors, possède une température plus élevée à sa surface; ensuite, pendant la période de refroidissement, l'inverse se produira, et par conséquent à un certain moment il doit y avoir égalité entre les températures du centre et de la surface. Nous n'avons pu parvenir, dans aucune des séries d'observations que nous avons faites, à saisir exactement ce point; il existait une différence *variable* entre la température accusée par le thermomètre T et le galvanomètre au commencement de chaque série; cela provenait sans doute de ce que ce point d'égale température était chaque fois plus ou moins éloigné du moment où commençaient les observations. Cependant la différence constatée au commencement de chaque série se main-

tenait en augmentant ensuite régulièrement pour des différences égales de température, si bien que, en soustrayant cette différence initiale des autres chiffres, ceux-ci pouvaient être comparés entre eux. Le tableau suivant, qui résume les six séries d'observations, rendra la chose plus claire.

Températures déduites des indications du galvanomètre.	Températures lues sur le thermomètre.	Différences.	Températures en soustrayant la différence initiale.
39,40	39,00	0,40	0,00
37,94	37,52	0,42	0,02
36,72	36,25	0,47	0,07
35,51	35,00	0,51	0,11
34,77	34,12	0,65	0,25
33,86	33,25	0,61	0,21
33,17	32,50	0,67	0,27
32,50	31,80	0,70	0,30
32,00	31,25	0,75	0,35
31,22	30,50	0,72	0,32
30,82	30,00	0,82	0,42

On voit que la différence entre la température intérieure et la température extérieure peut atteindre 0,42 après un refroidissement de 9 degrés; à 39 degrés, la différence était 0,40; le point d'égale température devrait donc se trouver aux environs de 50 degrés, c'est-à-dire très-peu de temps après que l'échauffement de la masse a cessé.

Les autres séries d'observations, également au nombre de six, ont eu pour but de déterminer la *durée* du refroidissement; les lectures ont été faites sur le galvanomètre de deux en deux minutes et sur le thermomètre T de minute en minute. L'intervalle de temps entre deux lectures sur le galvanomètre devait être plus long pour permettre à l'aiguille de revenir à zéro après chaque déviation.

Les temps ont été mesurés au moyen d'une montre à secondes indépendantes ; 6 ou 7 secondes avant le moment de faire une lecture, on prenait le bouton de l'obturateur O en main et l'on portait les yeux sur l'échelle du thermomètre T, de manière à pouvoir ouvrir instantanément, au commencement de la nouvelle minute, l'obturateur O ; pendant que la lecture du thermomètre T se faisait, l'aiguille du galvanomètre se mettait en marche assez lentement pour permettre d'inscrire la température lue sur le thermomètre, avant de faire la lecture sur le limbe du galvanomètre ; cette dernière faite, on ferme l'obturateur. Le tableau suivant est la moyenne des six séries d'observations :

Temps (minutes).	Températures lues sur le thermomètre.	Températures déduites du galvanomètre.
0	45,22	45,00
1	42,65	»
2	40,55	40,25
3	38,75	»
4	37,00	36,50
5	35,50	»
6	34,40	33,90
7	33,25	»
8	32,30	31,70
9	31,40	»
10	30,60	30,00
11	29,70	»
12	28,90	28,60
13	28,73	»
14	28,25	27,60

Ces chiffres permettent de calculer la chaleur spécifique du graphite d'après la formule

$$\frac{PC + \mu}{P'C' + \mu} = \frac{t}{t'},$$

déjà rappelée plus haut.

En calculant C d'après les données du galvanomètre, on obtient, entre 27°,60 et 45 degrés, la température extérieure étant 23 degrés,

$$C = 0,20212,$$

et d'après les données du thermomètre

$$C = 0,20471;$$

on voit qu'on obtient un chiffre trop grand. Je rappellerai que M. Regnault a trouvé pour la valeur de la chaleur spécifique du graphite le chiffre 0,202; on voit que celui que j'ai obtenu est un peu plus grand, mais qu'en somme il concorde avec celui qu'a obtenu M. Regnault.

Chaleur spécifique du mercure.

202,958 grammes de mercure pur ont été introduits dans la capsule S et chauffés, pour chaque série d'observations, jusqu'à 120 degrés. La température extérieure était 24,0. La moyenne de quatre séries est donnée par le tableau suivant :

Temps (minutes).	Températures lues sur le thermomètre.	Températures déduites du galvanomètre.
0	112,50	Les lectures n'ont été faites sur le galvanomètre qu'à partir de 50 degrés; elles n'étaient même pas nécessaires à ces basses températures; je les ai faites pour m'assurer un contrôle de plus.
1	102,50	
2	94,50	
3	84,50	
4	76,90	
5	74,50	
6	67,00	
7	62,75	
8	59,00	
9	55,90	
10	53,00	

Temps (minutes).	Températures lues sur le thermomètre.	Températures déduites du galvanomètre.
11	50,40	50,45
12	48,10	
13	46,00	46,00
14	44,10	
15	42,50	42,40
16	41,00	
17	39,50	39,50
18	38,40	
19	37,10	37,12
20	36,10	
21	35,20	35,20
22	34,30	
23	33,50	33,55
24	32,90	
25	32,10	32,10
26	31,50	
27	31,00	30,90
28	30,50	
29	30,00	30,90
30	29,50	
31	29,10	29,10
32	28,90	
33	28,50	28,50

On voit qu'ici encore la concordance entre les chiffres fournis par le galvanomètre et le thermomètre est satisfaisante. En calculant la chaleur spécifique du mercure, au moyen de cette table, entre 28°,50 et 43 degrés, on obtient le chiffre

0,033312

entre 28°,50 et 46 degrés.

Ce chiffre est plus grand que celui obtenu par Dulong et Petit (0,0333) : ainsi, pour le mercure aussi bien que

pour le carbone, l'erreur se fait dans le même sens par cette méthode; quoi qu'il en soit, cette erreur est très-faible.

Chaleur spécifique des alliages.

En exposant les déterminations précédentes, nous sommes entré dans quelques détails pratiques sur la manière d'opérer; nous n'y reviendrons pas ici et nous nous bornerons à transcrire les résultats auxquels nous sommes arrivé.

On peut remarquer ici la même anomalie que celle qui s'est montrée lors de la détermination de la dilatation de ces métaux; on se rappelle que le métal, après avoir été fondu dans une lingotière en acier, ne présentait pas de constance dans sa dilatation, et qu'il ne l'acquérait qu'après avoir été refroidi très-lentement; il en a été de même pour la chaleur spécifique; la vitesse de refroidissement de chaque alliage ne devient constante qu'après un *recuit* soigneusement fait.

Les tableaux qui suivent représentent la moyenne de quatre séries d'observations.

Alliage de Rose.

Le poids de l'alliage employé était 93 grammes, la température du calorimètre 24 degrés.

Temps.	Températures.	Temps.	Températures.
0	118,50	3,5	90,25
5	113,00	4	88,75
1	107,50	4,5	88,75
1,5	103,00	5	88,90
2	98,90	5,5	88,60
2,5	95,10	6	88,40
3	92,50	6,5	87,90

Temps.	Températures.	Temps.	Températures.
7	87,70	20	54,75
7,5	86,50	20,5	54,40
8	85,60	21	54,00
8,5	84,50	22	53,25
9	83,00	23	52,50
9,5	80,40	24	51,50
10	77,10	25	49,50
10,5	73,50	26	47,25
11	70,00	27	45,00
11,5	66,50	28	42,60
12	63,50	29	40,50
12,5	60,80	30	38,50
13	58,10	31	36,75
13,5	55,80	32	35,10
14	53,50	33	33,75
14,5	50,00	34	32,50
15	48,75	35	31,25
15,5	48,00	36	30,25
16	48,10	37	29,40
16,5	48,90	38	28,50
17	50,00	39	27,75
17,5	51,50	40	27,00
18	52,75	41	26,50
18,5	53,75	42	26,00
19	54,50	43	25,50
19,5	54,75		

Observation. — Les températures n'ont été lues que sur le thermomètre T; tant que les alliages étaient liquides il n'y avait pas lieu de faire des lectures au galvanomètre; pour les températures basses, il y avait concordance entre les indications du galvanomètre et du thermomètre; cela ne doit pas surprendre, vu la conductibilité des métaux pour la chaleur.

Alliage de Darcet.

Poids de l'alliage employé, 88^{gr},05; température du calorimètre, 20 degrés.

Temps.	Températures.	Temps.	Températures.
0	123,00	16,5	48,00
0,5	117,00	17	50,00
1	110,60	17,5	52,00
1,5	105,00	18	53,50
2	100,00	18,5	54,00
2,5	96,00	19	54,20
3	92,00	19,5	53,80
3,5	90,50	20	53,20
4	90,75	20,5	52,50
4,5	90,60	21	51,50
5	90,50	21,5	50,50
5,5	90,00	22	49,00
6	89,50	23	47,50
6,5	89,00	24	45,00
7	88,50	25	42,80
7,5	88,00	26	40,75
8	87,30	27	38,60
8,5	86,00	28	36,75
9	82,00	29	35,10
9,5	78,00	30	33,50
10	73,60		32,30
10,5	70,00	32	31,00
11	66,50	33	29,80
11,5	63,25	34	29,00
12	60,20	35	28,10
12,5	57,50	36	27,30
13	55,00	37	26,70
13,5	52,50	38	26,00
14	50,75	39	25,40
14,5	49,00	40	25,10
15	47,50	41	24,80
15,5	46,50	42	24,50
16	46,50		

Alliage de Lipowitz.

Poids de l'alliage employé, $72^{gr},85$; température du calorimètre, 23 degrés.

Temps.	Températures.	Temps.	Températures.
0	111,00	15,5	64,25
0,5	103,25	16	64,00
1	96,75	16,5	63,80
1,5	91,00	17	63,50
2	85,90	17,5	63,00
2,5	81,00	18	62,00
3	77,00	18,5	60,25
3,5	74,40	19	57,00
4	70,00	20	53,00
4,5	67,60	21	48,90
5	65,25	22	45,50
5,5	53,25	23	42,50
6	63,25	24	40,00
6,5	63,50	25	38,00
7	63,50	26	36,25
7,5	63,50	27	34,90
8	63,50	28	33,75
8,5	63,50	29	32,75
9	63,50	30	32,00
9,5	63,60	31	31,50
10	63,75	32	31,00
10,5	64,00	33	29,90
11	64,10	34	30,60
11,5	64,25	35	30,60
12	64,50	35,5	30,75
12,5	64,50	36	30,75
13	64,60	36,5	30,85
13,5	64,50	37	31,00
14	64,50	37,5	31,00
14,5	64,50	38	31,00
15	64,40	38,5	31,05

Temps.	Températures.	Temps.	Températures.
39	31,10	44	30,60
39,5	31,15	45	30,40
40	31,30	46	30,00
40,5	31,25	47	29,50
41	31,20	48	29,00
41,5	31,20	49	28,50
42	31,10	50	28,00
43	31,00	51	27,50

Alliage de Wood.

Poids de l'alliage employé, $94^{gr},3$; température du calorimètre, $23^{\circ},50$.

Temps.	Températures.	Temps.	Températures.
0	119,30	11	74,00
0,5	113,50	11,5	73,50
1	107,10	12	73,00
1,5	101,25	13	72,00
2	95,50	14	71,00
2,5	91,50	15	69,75
3	88,00	16	68,50
3,5	85,00	17	67,80
4	82,25	18	67,50
4,5	80,00	19	67,50
5	78,50	20	66,90
5,5	78,00	21	65,00
6	77,50	22	64,20
6,5	77,40	23	63,00
7	77,00	24	61,00
7,5	76,70	25	57,00
8	76,40	26	52,90
8,5	76,00	27	49,25
9	75,70	28	46,00
9,5	75,30	29	43,50
10	75,00	30	41,25
10,5	74,50	31	39,25

Temps.	Températures.	Temps.	Températures.
32	37,50	44	29,00
33	36,00	45	28,90
34	34,75	46	28,60
35	33,60	47	28,50
36	32,75	48	28,40
37	32,00	49	28,25
38	31,75	50	28,00
39	30,70	51	28,00
40	30,25	52	28,00
41	29,90	53	27,90
42	29,50	54	27,75
43	29,25	55	27,60

Les diagrammes 5, 6, 7 et 8 de la *Pl. III*, construits au moyen de ces tables, traduisent les résultats d'une façon plus objective, plus intuitive.

Les alliages de Rose et de Darcet montrent des propriétés semblables. On voit que la température tombe rapidement jusqu'au point où commence la solidification ; là, elle se maintient et remonte d'une fraction de degré pour finir par tomber ensuite très-rapidement. Au point où ces alliages présentent leur maximum de densité, leur température *remonte de 7 degrés* environ, puis tombe régulièrement.

L'alliage de Lipowitz présente les mêmes particularités à un degré beaucoup moins prononcé. L'alliage de Wood diffère des deux précédents en ce que, pendant que le métal passe par son maximum de densité, la température reste constante, et que, pendant tout le temps que dure la solidification, la température, loin de monter, baisse graduellement. Ces résultats méritent d'être constatés; ils confirment, peut-on dire, ceux obtenus lors de l'étude de la dilatation : il se produit en effet des anomalies du même ordre pendant le refroidissement et pendant la dilatation de ces métaux ; à chaque diminution de volume du métal

correspond la mise en liberté d'une certaine quantité de chaleur, du moins aux températures où les alliages sont solides. Si nous nous reportons à ce qui se passe pendant la solidification, nous sommes tentés de conclure également à une diminution temporaire de volume pendant cette période, vu que la température augmente, du moins chez les trois premiers de ces alliages.

On sait qu'il y a déjà assez longtemps que Rudberg ([1]), en étudiant les phénomènes qui accompagnent la solidification des alliages d'étain et de plomb, remarqua qu'un thermomètre plongé dans ces alliages fondus restait stationnaire à deux températures différentes, la première correspondant au point de solidification proprement dit et la seconde à une température inférieure. Il admit que ces alliages se composaient en réalité de deux autres, fondant à des températures différentes, et il expliqua par là le double arrêt dans la chute du thermomètre. Cette hypothèse fut vivement combattue par Erman, qui avait déjà remarqué à cette époque les anomalies que présentait l'eau pendant son refroidissement aux environs de 4 degrés. Il émit de son côté l'opinion que, à la température où le second stationnement du thermomètre se faisait remarquer, ces métaux passaient peut-être par un maximum de densité. Les expériences que je viens de décrire réalisent les prévisions d'Erman.

On peut maintenant déduire de ces tables, qui donnent la vitesse du refroidissement des alliages, leur chaleur spécifique aux températures qui nous intéressent. On voit immédiatement qu'*il est impossible de déterminer par ce moyen la chaleur spécifique à la température même du maximum de densité*, car, le thermomètre remontant à cet endroit, il ne peut plus s'agir d'un refroidissement; de

---

([1]) Rudberg, *Ueber eine allgemeine Eigenschaft der Metallegirungen* (*Ann. de Pogg.*, t. XVIII, p. 240).

plus, pour l'alliage de Wood, la chaleur spécifique ne peut être déterminée qu'en deux points, après le maximum de densité et pendant l'état de liquidité; on peut s'en convaincre par une seule inspection du diagramme.

Voici les résultats obtenus :

	Températures.	Chaleur spécifique.
Alliage de Rose	29,0	0,0474
	38,5	0,0562
	68,2	0,0545
	100,0	0,0881
Alliage de Darcet	29,0	0,0621
	41,5	0,0528
	56,5	0,0650
	101,3	0,0901
Alliage de Lipowitz	28,0	0,0634
	50,0	0,0554
	90,5	0,0625
Alliage de Wood	53,25	0,0575
	93,0	0,0618 (1)

Il est facile de s'assurer que la loi de Neumann ne se trouve confirmée par aucun de ces chiffres; ils sont tous trop grands; ceux qui se rapportent aux températures où les alliages sont liquides sont trop grands du double; si l'on se demande pourquoi, on est conduit à faire la remarque suivante :

Admettons *a priori* la loi de Dulong et Petit; elle se traduit par

$$PA = \text{const.},$$

si P est le poids atomique et A la capacité calorifique d'une substance. Or on ne mesure pas A expérimentalement,

---

(1) Ces chiffres sont calculés au moyen du tableau donnant le temps du refroidissement du mercure, p. 214.

mais une grandeur C qui se compose de deux parties, l'une A et l'autre a, qui est la chaleur employée à effectuer le travail intérieur ; d'après l'expérience, on devrait donc avoir

$$P(A + a) = \text{const.}$$

et pour une seconde substance

$$P'(A' + a') = \text{const.};$$

d'où

$$P(A + a) = P'(A' + a')$$

$$Pa - P'a' = P'A' - PA;$$

or

$$P'A' - PA = 0$$

par convention ; donc

$$Pa = P'a'.$$

En d'autres termes, l'expérience ne démontrera la loi de Dulong et Petit qu'autant que l'on pourra placer les corps dans des conditions telles, que la quantité de chaleur nécessaire pour effectuer le travail intérieur, et par conséquent celui-ci, *soit inversement proportionnelle au poids atomique*. Comme le travail intérieur varie avec la température, le volume, l'état d'agrégation d'un corps, il n'est pas surprenant qu'on ait à constater des irrégularités telles que celles qu'on vient de rencontrer. Nous verrons le parti qu'on peut tirer de cette remarque, que nous n'établissons ici que pour mémoire.

CONCLUSIONS.

Si nous considérons le diagramme n° 1 de la *Pl. III*, qui se rapporte à la dilatation de l'alliage de Rose, nous voyons qu'on peut scinder la courbe en cinq parties différentes : la première, comprise entre zéro et 30 degrés, indique dans le métal une dilatation régulière ; la seconde, entre 30 et 45 degrés, montre que le métal subit dans ces limites

de température une dilatation anormale trop grande ; en troisième lieu, le métal passe par son maximum de densité, puis se dilate régulièrement, mais possède néanmoins un volume plus petit que celui qu'il aurait si la dilatation avait été normale ; enfin, dans la cinquième partie, le métal est liquide et son volume a beaucoup augmenté. Consignons les chiffres qui représentent ces différents volumes et mettons en regard ceux qui représentent la chaleur spécifique moyenne pour chacune de ces sections.

Températures.	Volumes.	Chaleur spécifique.
29,0	1,00682	0,0474
38,5	1,01295	0,0562
68,2	1,00700	0,0545
100,0	1,04500	0,0881

En divisant de même les diagrammes des dilatations des autres alliages, nous aurons des tableaux semblables. Ainsi l'alliage de Darcet fournit :

Températures.	Volumes.	Chaleur spécifique.
29,0	1,01485	0,0621
41,5	1,01600	0,0528
56,5	1,02493	0,0650
101,3	1,09980	0,8901

celui de Lipowitz :

28,0	1,0321	0,0634
50,0	1,00115	0,0544
90,5	1,05042	0,0625

et enfin l'alliage de Wood :

53,25	1,00265	0,0575
93,0	1,03735	0,0918

On voit par l'inspection de ces tableaux que les variations de la chaleur spécifique suivent les variations de volume

indépendamment de la température ; ainsi pour l'alliage de Rose le volume à 38 degrés est plus grand qu'à 29 degrés ; la chaleur spécifique est aussi plus grande à 38 qu'à 29 degrés ; à 68 degrés le volume est plus petit qu'à 38 degrés, bien que la température ait augmenté ; de son côté, la chaleur spécifique est plus faible.

Pour l'alliage de Darcet, le volume est plus faible à 41 degrés qu'aux autres températures : aussi la chaleur spécifique est-elle plus faible ; le même parallèle s'établit pour les autres alliages. Enfin, quand ces alliages sont liquides, ils présentent un volume plus grand qu'à l'état solide ; la chaleur spécifique a augmenté aussi. Ce n'est pas à dire que l'augmentation de volume puisse mesurer l'augmentation de la chaleur spécifique, mais seulement que les variations de la chaleur spécifique que présentent les corps sont les analogues des variations de leur volume.

En résumé, ces recherches montrent que *les variations de la chaleur spécifique suivent les variations du volume des corps par la chaleur*. Or, en général, quand on chauffe un corps, celui-ci se dilate et sa chaleur spécifique, augmente. On a cru voir dans l'élévation de la température la cause de l'augmentation de la chaleur spécifique, sans attacher trop d'importance au phénomène de la dilatation ; cependant, puisque la chaleur spécifique d'un corps peut diminuer quand sa température augmente, à condition que son volume diminue, ne serait-on pas plus près de la vérité en disant que la chaleur spécifique est une fonction première du volume et seulement une fonction secondaire de la température, si tant est que celle-ci ait réellement une influence ? On admet, en effet, que les molécules des corps obéissent à une force qui les porte les unes vers les autres et que l'action de la chaleur agit en sens contraire ; dès lors, si l'on admet de plus que cette force moléculaire soit une fonction de la distance qui sépare deux molécules, on conçoit que le travail à dépenser pour produire un accrois-

sement donné de cette distance sera d'autant plus grand que la distance des molécules (le volume, en un mot) sera plus grande. Il en résulte immédiatement que la chaleur spécifique d'un corps doit être une fonction de son volume.

On pourra même obtenir, par l'étude comparée de l'augmentation de la chaleur spécifique et du volume des corps, des données certaines et intéressantes sur la question de savoir si la force moléculaire à laquelle il est fait allusion plus haut est une fonction simple ou complexe de la distance qui sépare deux molécules, et de plus si elle dépend de la nature même des éléments du corps, ou, en d'autres termes, si elle a quelque chose de commun avec l'affinité chimique, ou si elle lui est complétement étrangère. Je ne dirai rien pour le moment des moyens à employer pour atteindre ce but, afin de ne pas anticiper sur un travail qui m'occupera prochainement.

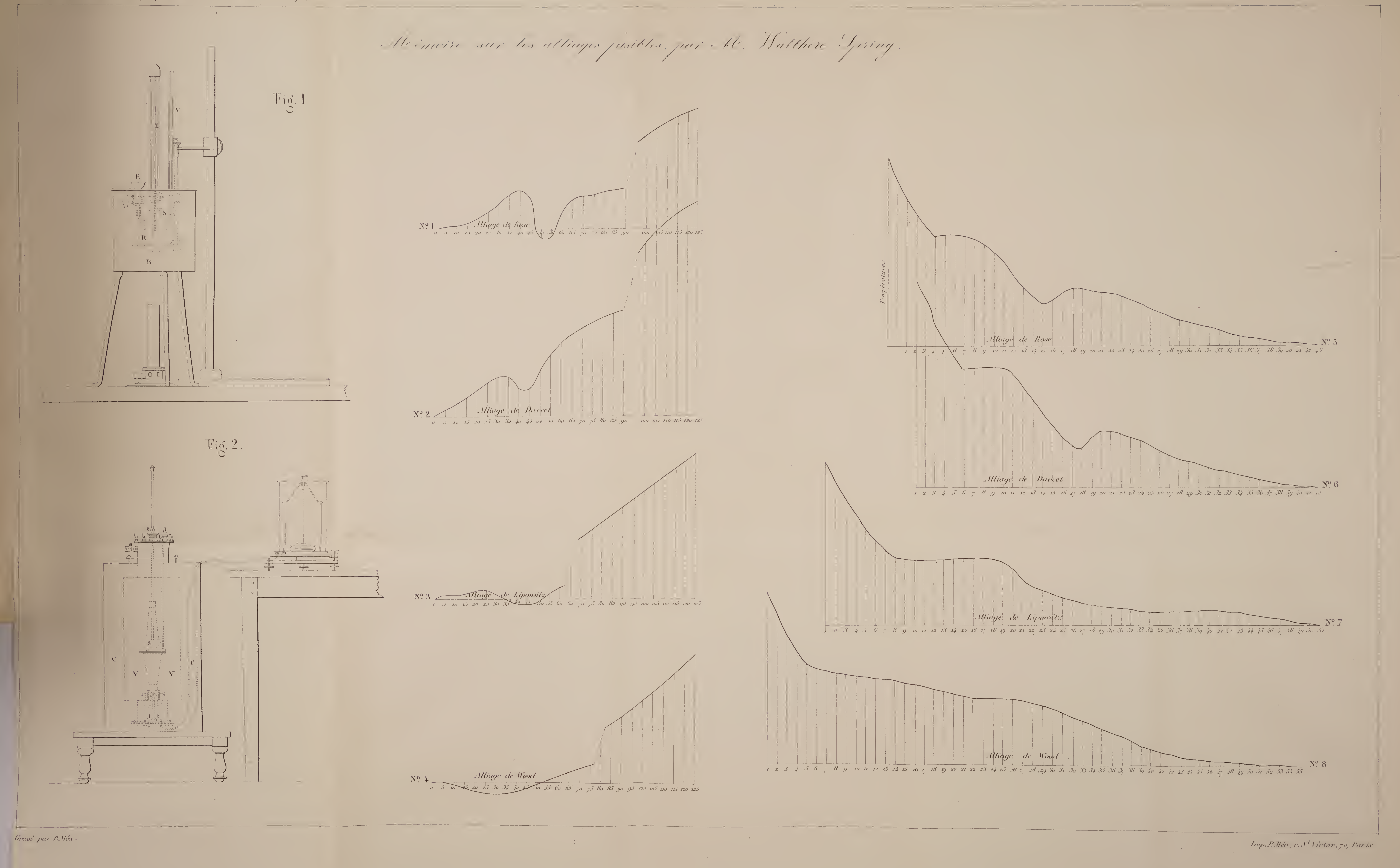
Ces recherches expérimentales ont été faites dans le laboratoire de Physique de l'Université de Bonn. Qu'il me soit permis de réitérer ici les sentiments de ma plus vive gratitude à M. le professeur Keteler, qui m'a prouvé si souvent l'intérêt qu'il portait à mes premiers essais.

Je ne tenterai pas d'expliquer pourquoi quelques corps présentent un maximum de densité à une certaine température : le moment de résoudre cette question n'est pas venu ; il me sera pourtant permis d'émettre, à titre d'hypothèse, qu'il est possible que ce phénomène soit dû à une force moléculaire autre que celle que l'on a considérée jusqu'à présent. Sans rien préjuger sur sa nature, on peut dire qu'elle n'est probablement pas étrangère à la force qui préside à l'orientation des molécules des corps. Cette force pourrait, dans certains cas, agir dans le même sens que la chaleur, c'est-à-dire contribuer à augmenter la disgrégation, d'autres fois agir en sens inverse : il y aurait alors à distinguer le cas

où l'action de cette force serait plus petite, plus grande ou égale à l'action de la chaleur; dans le premier cas, le corps pourrait encore se dilater lorsque sa température augmente, c'est-à-dire quand la cohésion diminue; dans le deuxième cas, il devrait se contracter, et enfin dans le troisième cas la dilatation serait nulle. Si nous prenons maintenant en considération la quantité de chaleur à communiquer à de tels corps pour augmenter leur température, il est aisé de voir que, dans le premier cas, la quantité de chaleur devra être relativement grande, vu qu'elle aura à effectuer un travail intérieur complexe; dans le deuxième cas, le contraire aura lieu, puisqu'une des forces agit en sens opposé de l'autre, et enfin, dans le troisième cas, la quantité de chaleur se comportera comme si elle était indépendante du travail intérieur.

Ces considérations pourront servir de guide dans les recherches ultérieures; elles me permettent de prendre date pour les suivantes.

Une question intéressante à résoudre serait celle de savoir quelles sont les influences du travail intérieur sur la valeur de la chaleur spécifique et jusqu'à quel point peuvent aller de ce chef les écarts que présentent les corps à la loi de Dulong et Petit. D'après les considérations que je viens d'émettre, la chaleur spécifique déterminée pour la température à laquelle un corps tel que l'eau présente un maximum de densité fournirait un chiffre qui ne comprendrait pas la part de chaleur nécessaire au travail intérieur, puisque celui-ci est *équilibré* en ce point, ni au travail extérieur, puisque la dilatation est nulle. Ce chiffre servirait à la solution de la question. Nous avons vu que l'on ne peut déterminer par la méthode du refroidissement la chaleur spécifique correspondant à ce point; aussi faudra-t-il employer d'autres méthodes. Ce travail m'occupera prochainement.



Gravé par P. Méa.

Imp. P. Méa, r. St Victor, 70, Paris.

ÉTUDE DES PYRITES EMPLOYÉES EN FRANCE A LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE;

Par MM. Aimé GIRARD et Henri MORIN.

Les pyrites que l'industrie française destine à la fabrication de l'acide sulfurique proviennent, pour les neuf dixièmes, de notre sol. Les plus célèbres sont celles de Sain-Bel et de Sourcieux, dans le Rhône; de Saint-Julien-de-Valgalgues, du Soulier, etc., dans le Gard; de Soyons, dans l'Ardèche.

Les minerais de même nature que l'étranger nous fournit, et dont l'importation ne représente guère que le dixième de la consommation nationale, proviennent, pour la plus grande partie, de la Belgique : on les connaît sous le nom de *pyrites de Theux* et *de Vedrin*; enfin à ces pyrites viennent se joindre, dans le sud-ouest, quelques minerais provenant du nord de l'Espagne, dans le nord, une pyrite cuivreuse récemment importée de Wignoës, en Norvége.

La consommation des pyrites est considérable dans notre pays; elle s'élève aujourd'hui au chiffre annuel de 180 000 tonnes. Quelques années ont suffi pour atteindre ce chiffre; il était, il y a dix ans, moitié moindre qu'actuellement. C'est ce dont il est aisé de se rendre compte en consultant le tableau suivant, dans lequel nous avons résumé la production des principales mines de France, à dix années de distance, et joint au chiffre de cette production celui de l'importation étrangère aux mêmes époques :

Lieux d'origine.	1864.	1874.
Sain-Bel (Rhône)	60 000	120 000
Saint-Julien (Gard)....	19 000	24 600
Diverses mines du Gard.	10 000	6 000
Soyons (Ardèche)......	310	9 000
Importation	inconnu, mais très-faible (1)	18 000
	89 310	178 400

Ces 178 400 tonnes représentent une valeur d'environ 6 millions de francs.

Le développement de notre industrie soudière, quoiqu'il ait été considérable, et même l'abandon presque total du soufre jadis employé à la production de l'acide sulfurique ne suffiraient pas pour expliquer une augmentation aussi rapide; d'autres causes y ont contribué, parmi lesquelles il faut, en première ligne, placer l'emploi de l'acide sulfurique pour la fabrication des engrais chimiques et surtout des superphosphates.

La France, du reste, n'a pas le privilége d'un semblable accroissement de consommation; dans tous les pays manufacturiers on observe des progrès analogues, et même ce n'est pas en notre pays que ces progrès se manifestent avec le plus d'intensité.

C'est ainsi que, pour les raisons que nous venons d'indiquer, on a vu la fabrication de l'acide sulfurique et, par conséquent, la consommation des pyrites grandir en Angleterre avec une incroyable rapidité et tripler en quelques années, comme l'indique le tableau ci-dessous, où se trouvent rapportés les chiffres d'importation dans ce pays:

---

(1) Les documents ont disparu lors de l'incendie du ministère des Finances.

Lieux d'origine.	1864.		1872.	
Norvége	16 087	tonnes	71 665	tonnes
Hollande......	12 751	»	5 682	»
Belgique	7 069	»	»	»
Portugal......	118 489	»	180 329	»
Espagne	15 529	»	257 429	»
Divers.........	1 065	»	2 521	»
Total...	170 990	»	517 626	»

En Allemagne, en Belgique, etc., on constate également une augmentation dans la consommation des pyrites, augmentation qui, pour n'être pas aussi marquée qu'en Angleterre et en France, n'en est pas moins digne d'attention.

Cependant, malgré la haute importance commerciale et industrielle que possèdent ces pyrites, dans lesquelles la fabrication des produits chimiques va chercher aujourd'hui sa matière première principale, leur étude n'a été jusqu'ici, en France du moins, l'objet d'aucun travail d'ensemble.

Sans doute les intéressés savent parfaitement quelle est la teneur en soufre des pyrites qu'ils emploient, et même l'habitude, aujourd'hui générale, d'acheter et de vendre ces minerais à l'analyse donne aux transactions commerciales dont ils sont l'objet une régularité dont la fabrication subit ensuite l'heureuse influence; mais c'est à ce point que se bornent les connaissances communément répandues, et l'on ne compte, en réalité, qu'un petit nombre de personnes sachant quelle est l'importance de nos gisements de pyrites, sachant aussi quelles sont les différences que ces pyrites présentent dans leur composition.

Cette composition, cependant, possède, au point de vue du travail manufacturier, une grande importance, et quand on brûle une pyrite c'est chose absolument insuffisante que de connaître les proportions de soufre que cette pyrite contient; c'est chose essentielle aussi que de savoir

quelle est la proportion non pas de toutes les matières étrangères au fer et au soufre qu'on y rencontre, mais au moins d'un certain nombre d'entre elles.

Parmi ces matières étrangères, en effet, il en est qui, par leur présence et surtout par leur quantité, exercent, sur la qualité de l'acide produit et sur son rendement, une influence marquée.

Cette influence, on en retrouve encore la trace dans la pureté plus ou moins grande du résidu fourni par la combustion, dans ces pyrites grillées qui sont appelées à jouer, comme minerai de fer, un rôle important, et dont l'utilisation doit permettre à la fabrication actuelle de lutter avantageusement contre les procédés basés sur la décomposition du sel par le bicarbonate d'ammoniaque.

Au premier rang, parmi les matières étrangères, se rencontre l'arsenic; brûlé en même temps que le soufre, il se volatilise à l'état d'acide arsénieux, et vient, pour la plus grande partie du moins, se dissoudre dans l'acide sulfurique obtenu, pour se disséminer ensuite dans tous les produits chimiques à la fabrication desquels cet acide doit concourir.

Quelquefois la quantité en est si considérable, que les manches de départ de l'acide sulfureux s'en trouvent encombrées, et que, de ces manches, le manufacturier est obligé de retirer, de temps en temps, de véritables masses d'acide arsénieux.

La gangue à laquelle la pyrite est associée est également importante à considérer; pour quelques-uns de nos minerais, cette gangue est essentiellement calcaire, si bien que, au cours de la combustion, le carbonate de chaux, se décomposant sous l'influence des acides sulfureux et sulfurique produits par l'oxydation du soufre, se transforme, pour la plus grande partie, en sulfate de chaux; de là un double inconvénient : d'une part, une perte notable de soufre qui se trouve ainsi immobilisée à l'état inutile pour

la fabrication, et qui, en même temps, impose à la pyrite grillée une composition telle, qu'elle devient alors impropre aux opérations métallurgiques; d'une autre, la production équivalente d'une masse d'acide carbonique qui, pénétrant dans les chambres, retarde les réactions gazeuses et rend plus difficile la marche des appareils.

Parmi les matières calcaires que cette gangue contient figure encore le fluorure de calcium, que l'on néglige trop souvent, et dont la présence a, cependant, des conséquences sérieuses. Décomposé, en effet, dans le four même, par l'acide sulfurique formé, ce fluorure donne naissance à un dégagement d'acide fluorhydrique; celui-ci vient alors se dissoudre dans l'acide des chambres et en altérer la qualité. En outre des accidents graves peuvent, en fabrication même, résulter du mélange du fluorure de calcium à la pyrite; nous nous contenterons d'en citer un exemple. Dans une de nos principales usines du Midi, une batterie de chambres avait été, il y a quelques années, installée avec les perfectionnements les plus récents. Parmi ces perfectionnements, on avait adopté, pour la distribution de l'acide nitrique, le système des goulottes en verre formant cascade, primitivement employées à Lyon. Dans les premiers jours, le fonctionnement de la batterie fut excellent, mais bientôt il se modifia d'une manière fâcheuse, puis devint tout à fait défectueux, et l'on vit enfin la chambre où s'élevait l'appareil de distribution se percer au plancher. On reconnut alors que cette mauvaise marche d'abord, cette destruction de la chambre ensuite étaient dues à l'écroulement de la cascade de verre qui, au contact de l'acide fluorhydrique provenant du fluorure contenu dans la pyrite, s'était partiellement dissoute, puis effondrée sur le plancher de la chambre; de telle sorte que ce plancher lui-même se trouvait ainsi exposé à l'action directe de l'acide nitrique liquide que l'on faisait pénétrer dans la chambre.

Les considérations qui précèdent ont depuis longtemps frappé les chimistes d'Angleterre et d'Allemagne, et il suffit de consulter les ouvrages techniques publiés dans ces contrées pour trouver des renseignements complets sur la nature et la composition des pyrites qui y sont destinées à la fabrication de l'acide sulfurique. Il n'en est pas de même en France, et l'on ne rencontre à ce sujet que des notions éparses et incomplètes. Il nous a semblé qu'il y avait là une lacune utile à combler, et c'est mus par ce sentiment que nous avons entrepris l'étude complète et détaillée de la question.

Nous avons visité les principales mines de pyrites de France et les manufacturiers auxquels ces mines appartiennent, la Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey. MM. Merle et Cie, etc., ont bien voulu nous fournir sur leur importance toutes les données statistiques de nature à intéresser l'industrie. Dans les mines mêmes, nous avons, à des profondeurs différentes et à tous les points remarquables, prélevé des échantillons d'origine certaine, et enfin nous avons soumis ces échantillons à une analyse attentive.

Cette étude aura, nous l'espérons, quelque utilité pratique; cependant nous désirons que l'on ne s'y trompe pas, c'est au point de vue chimique et manufacturier qu'elle a été principalement conduite, et le point de vue géologique, examiné très-sommairement, n'y a pris qu'une importance tout à fait secondaire.

§ Ier. — Considérations générales sur les pyrites françaises.

Les pyrites ou sulfures de fer natifs, propres à fournir par leur combustion de l'acide sulfureux, se rencontrent en France dans un grand nombre de localités; mais la plupart de ces gisements sont, en réalité, sans valeur in-

dustrielle, et c'est, en somme, à deux groupes principaux que s'adresse exclusivement notre fabrication de produits chimiques : l'un, de beaucoup le plus considérable, le plus anciennement exploité également, est le groupe du Rhône; l'autre, moins important mais plus nombreux, est le groupe du Gard et de l'Ardèche.

Le premier de ces deux groupes est situé dans le département du Rhône, à gauche et à droite de la petite rivière de Brevenne, qui, prenant sa source dans les montagnes du Lyonnais, traversant ensuite le département du Rhône du sud-ouest au nord-est, vient enfin, un peu au-dessous de Villefranche, se jeter dans la Saône. Sur sa route, cette rivière rencontre, dans la région qui nous occupe, les petites villes de Sain-Bel et de l'Arbresle, laissant Chessy sur sa gauche et Sourcieux sur sa droite. De là, pour les pyrites provenant de ce groupe, les noms de *pyrites de Chessy, de Sain-Bel, de Sourcieux,* etc., noms auxquels on substitue quelquefois celui de *pyrites des Perrets* rappelant ainsi les travaux des habiles manufacturiers auxquels l'industrie des produits chimiques doit non-seulement l'exploitation de ces riches gisements, mais encore l'introduction définitive des pyrites dans la fabrication de l'acide sulfurique.

Le groupe des pyrites du Rhône occupe la partie centrale de deux concessions, dont l'étendue est d'environ 40 kilomètres carrés, et l'on y distingue le gisement de Chessy, situé sur la rive gauche de la Brevenne, et le gisement de Sain-Bel ou de Sourcieux, situé sur la rive droite; l'un et l'autre se développent parallèlement à la rivière, en suivant une direction nord-est nettement prononcée.

Exploités depuis une époque reculée pour le cuivre que contenaient la pyrite de Sain-Bel et surtout celle de Chessy, abandonnés vers 1830, lorsque les minerais riches en cuivre eurent disparu, repris en 1839 par la maison Perret et fils,

de Lyon, qui, depuis six ans déjà, avait résolu le problème industriel de la combustion des pyrites, exploités alors par cette maison comme minerais de soufre d'une qualité exceptionnelle, ces gisements appartiennent aujourd'hui à la Compagnie de Saint-Gobain, Chauny et Cirey, avec laquelle MM. Perret frères ont fusionné, il y a quelques années.

La production de ces gisements est extrêmement considérable; en 1874, elle s'est élevée à 120 000 tonnes, c'est-à-dire qu'elle a suffi aux deux tiers de la fabrication des produits chimiques en France.

Le groupe du Gard et de l'Ardèche donne lieu à une production beaucoup moindre; les gisements qui y sont exploités sont moins importants, mais ils sont plus nombreux.

Tous, et c'est un fait à coup sûr remarquable, se développent dans le département du Gard suivant une ligne presque droite, dont la direction nord-est est, à peu de chose près, la même que celle du groupe du Rhône.

Cette ligne, ainsi que le montre la carte ci-jointe (*fig.* 1), commence au sud-ouest d'Alais à Pallières, passe à la Baraquette des Adams, puis, au-dessus d'Alais, se continue en passant par le Pin, Saint-Martin, Saint-Julien-de-Valgalgues, Saint-Florent et Meyrannes.

En dehors du département du Gard, elle se prolonge toujours dans la même direction à travers le département de l'Ardèche, en passant par Joyeuse, Privas, Soyons, Saint-Peray et venant enfin échouer à Tournon.

Cette direction constante, parallèle à celle du gisement du Rhône, est-elle toute fortuite, ou bien résulte-t-elle d'une loi géologique? C'est là une question que nous ne saurions résoudre, et qu'après l'avoir signalée nous nous contenterons de livrer aux réflexions des hommes compétents.

Les divers gisements du Gard et de l'Ardèche que nous

venons d'indiquer sont loin d'avoir les uns et les autres une égale importance. Parmi ces gisements mêmes, il n'en est que deux, on peut le dire, qui jouent, dans l'approvisionnement de nos fabriques, un rôle considérable : ce sont

Fig. 1. — Carte des principaux gisements de pyrites en France.



le gisement de Saint-Julien-de-Valgalgues, situé dans le Gard, à quelques kilomètres d'Alais, et le gisement de Soyons, dans l'Ardèche, sur la rive droite du Rhône, en face de Valence. Tous deux appartiennent à MM. H. Merle et Cie.

Le premier a fourni, en 1874, 24 000 tonnes de minerai, le second près de 10 000 tonnes, soit à eux deux un peu plus du sixième de la consommation française.

Parmi les autres mines de ce groupe, il convient de citer encore celle du Soulier, située dans la commune de Saint-Martin-de-Valgalgues, à 3^{km},500 au nord-est d'Alais ; cependant l'importance de cette mine semble depuis quelques années être dans une voie décroissante; elle a fourni jadis jusqu'à 10 000 tonnes par année, mais cette production est aujourd'hui considérablement réduite.

Ce groupe renferme, en outre, les gisements peu développés de Pallières, de Panissières, de Saint-Florent, de Maraval, des Adams, de Saint-Félix, etc., dont les uns produisent quelques centaines de tonnes chaque année, dont les autres sont à peu près épuisés, du moins aux niveaux actuels, dont plusieurs enfin sont, en ce moment, inexploités, par suite des difficultés qu'y présente l'extraction de la pyrite.

Enfin, en dehors de ces deux groupes, on connaît encore en France quelques gisements pyriteux dignes d'attention, mais dont la valeur industrielle est bien faible à côté de celle des gisements que nous venons de faire connaître ; tels sont les gisements non exploités jusqu'ici du département de l'Ariége, aux Cabanes, près de Vic-Dessos, à Miclos, à Cadarcet, à Olux, sur la frontière d'Espagne, etc. ; tels sont encore les gisements de pyrite de Framont, dans les Vosges, etc.

En résumé, et si surtout on se place au point de vue industriel, on reconnaît bientôt que c'est, d'une part, des pyrites de Sain-Bel, d'un autre, des pyrites de Saint-Julien, du Soulier et de Soyons qu'il convient de s'occuper. Si, en effet, on laisse de côté les 18 000 à 20 000 tonnes de pyrites importées par la Belgique et aussi, en faible proportion, par l'Espagne et la Norvége, on voit, d'un côté, les pyrites de Sain-Bel se répandant sur toute la France, pour alimenter les deux tiers de nos usines, tandis que, d'un autre côté, les usines de Marseille et généralement du

Midi s'approvisionnent aux mines du Gard et de l'Ardèche, que nous venons de citer. Quant aux autres gisements que nous avons tout à l'heure rapidement passés en revue, c'est à peine s'ils fournissent au total quelques milliers de tonnes; ils sont d'ailleurs très-variés dans leur allure, et pour ces deux causes c'est chose inutile, croyons-nous, que d'en faire une étude approfondie; aussi est-ce uniquement sur les gisements du Rhône, sur ceux de Saint-Julien et de Soyons que nous concentrerons notre attention. Nous aurons ainsi largement satisfait à notre programme; car, sur les 160000 tonnes de pyrites qui, l'année dernière, ont été extraites des mines françaises, ces quatre gisements en ont, à eux seuls, fourni 154000 environ.

§ II. — Pyrites du Rhône ou de Sain-Bel.

Dans le département du Rhône, ainsi que nous l'avons tout à l'heure indiqué sommairement, on rencontre, au milieu des schistes qui forment la vallée de la Brevenne, des gisements de pyrite de fer d'une importance sans égale.

La zone dans laquelle ces gisements se trouvent compris est composée de schistes argilo-siliceux appartenant à la formation silurienne et orientés dans la direction sud-sud-ouest-nord-nord-est; sa largeur peut être estimée à 6 ou 8 kilomètres [1]. Elle est limitée au sud-est par le chaînon de granite et de gneiss d'Izeron et de Saint-Bonnet, au nord-ouest par un massif granitique formé des contreforts du Sauvage. Au sud, la zone est étranglée presque complétement par le rapprochement de deux massifs granitiques; cependant on a pu constater le prolongement de

---

[1] C'est à la libéralité de la Compagnie de Saint-Gobain et à l'obligeance de l'habile ingénieur de Sain-Bel, M. Drillon, que nous devons les renseignements relatifs à la situation géologique de ces mines.

cette zone au sud-ouest sur une longueur de près de 15 kilomètres, à l'est du bassin houiller de Sainte-Foy. Vers le nord, elle s'épanouit brusquement, mais disparaît bientôt en plusieurs points sous des grès argileux et des calcaires à gryphées arquées appartenant à des îlots détachés du terrain jurassique du Rhône.

L'inclinaison des schistes est partout très-forte, le plus souvent elle se rapproche de la verticale; cependant ceux du sud-est plongent un peu au nord-ouest, tandis que ceux du nord-ouest plongent de la même quantité au sud-est; leur direction générale est celle de la vallée.

Dans cette bande schisteuse apparaissent deux lignes principales de gisements pyriteux : la première, située sur la rive gauche de la Brevenne, est connue généralement sous le nom de *gisement de Chessy*; la seconde, située sur la rive droite, porte le nom de *gisement de Sain-Bel* ou de *Sourcieux*.

La coupe ci-jointe (*fig.* 2), faite par M. Drillon, transversalement à la direction générale, dans la partie méri-

Fig. 2. — Mines de Chessy et Sain-Bel, coupe transversale à la direction générale.



dionale de la zone, à l'échelle de $\frac{1}{40000}$ pour les longueurs et de $\frac{1}{10000}$ pour les hauteurs, montre nettement de quelle façon ces deux gisements se présentent, d'abord par rapport à la rivière, ensuite par rapport au terrain de schistes argilo-siliceux dans lequel ils sont encaissés, terrain que limitent, à gauche et à droite, les masses de granite et de

gneiss qui constituent, d'un côté le chaînon d'Izeron, d'un autre les contre-forts du Sauvage.

De ces deux lignes, dont la position géographique exacte se trouve indiquée sur la carte (*fig.* 3), la première n'est bien connue qu'à son extrémité nord; là le gisement se confond avec l'ancienne mine de Chessy, qui, fournissant une pyrite de fer riche à 4 ou 5 pour 100 de cuivre, et des dépôts adventifs de carbonate et d'oxydule de cuivre, a été pendant de longues années exploitée pour l'extraction de ce métal, mais qui aujourd'hui, à la suite de l'épuisement presque complet du minerai riche, ne donne plus lieu qu'à des travaux d'importance secondaire. Cependant, en dehors de la mine de Chessy proprement dite, mine dans laquelle, d'ailleurs, on a reconnu au-dessous des travaux anciens des filons de sulfure de fer, la présence de la pyrite a été constatée en plusieurs points sur la ligne générale du gisement, soit par des affleurements, soit par quelques travaux peu étendus. Elle paraît y exister sous la forme de filons de quelques mètres seulement de puissance. La longueur de ce gisement est très-considérable : elle atteint près de 10 kilomètres; mais, sauf quelques travaux de glanage à Chessy, on n'y rencontre en ce moment aucune exploitation active.

Malgré le peu d'importance relative que possède aujourd'hui le gisement de Chessy, il nous a paru intéressant de soumettre à l'analyse les pyrites peu ou point cuivreuses que ce gisement fournit surtout actuellement. Nous avons examiné deux échantillons d'origine certaine, se présentant, l'un en fragments d'un jaune brillant, très-cristallin, l'autre sous la forme de poudre également cristalline et très-brillante, constituant le déchet fourni par le cassage de la roche; les résultats ont été les suivants.

Pyrite ferrugineuse de Chessy.

	Roche.	Poussière.
Soufre	47,34	48,57
Fer	41,72	43,20
Cuivre	0,05	traces.
Arsenic	0,02	traces très-sensibles.
Gangue insoluble dans les acides.	10,79	4,71
Humidité	0,08	3,52

La deuxième ligne de gisement, située sur la rive droite de la Brevenne (*fig.* 3), possède au contraire, au point de vue de l'extraction des pyrites, une importance capitale; la longueur de cette ligne est à peu près égale à la longueur de la ligne de Chessy. Elle est coupée brusquement, en son milieu, par un barrage granitique qui se relie au chaînon d'Izeron, barrage qui la sépare en deux parties, dont l'une, septentrionale, située dans la région de Fleurieux, n'a été jusqu'ici l'objet d'aucune exploitation; dont l'autre, au contraire, méridionale, contient les mines actuellement exploitées.

Au-dessus de ce barrage granitique, le gisement a été vérifié par quelques travaux de reconnaissance qui ont mis de la pyrite à jour, mais qui, jusqu'ici, n'ont pas été suffisamment développés pour permettre d'en constater l'importance.

Et c'est, en somme, dans le quadrilatère formé à l'ouest par la Brevenne, au nord par le barrage granitique de Sourcieux, à l'est par le chaînon d'Izeron, au sud par un autre barrage granitique qui, se reliant aussi au chaînon d'Izeron, passe à Chevinay et étrangle pour ainsi dire la vallée, que se trouve concentrée toute l'exploitation. C'est de là que partent annuellement les 120000 tonnes de pyrites que l'on connaît sous le nom de *pyrites de Sain-Bel,* et qui, ensuite, se répandent dans toutes les usines de France.

Cette partie en exploitation se subdivise elle-même en

deux parties : l'une qui, placée au nord, mesure environ 2 kilomètres de longueur et se dirige vers Sourcieux; celle-là est parfaitement connue; l'autre, moins explorée, qui, placée au sud, se dirige vers Chevinay; ces deux par-

Fig. 3. — Carte d'ensemble des gisements de Chessy et Sain-Bel (Rhône).



ties sont séparées par un étranglement stérile d'une centaine de mètres environ, et présentent, l'une par rapport à l'autre, une légère obliquité; ainsi la partie nord se dirige N. 58° E., tandis que la partie sud se dirige N. 30° E. Ces variations de la direction générale, qui se retrouvent

dans le prolongement de la ligne de gisement, paraissent avoir pour cause la présence du chaînon d'Izeron.

L'une et l'autre de ces deux parties donnent lieu à une extraction considérable, mais le gisement du minerai, comme aussi sa nature et sa composition, y diffère sensiblement.

Si l'on se reporte au plan qui accompagne cette étude (*fig.* 4) et qui reproduit une section horizontale du gisement de Sain-Bel, faite par M. Drillon, à 225 mètres au-dessus de la mer ou bien, par rapport à la surface, à 64 mètres au-dessous du jour dans la région nord, et à 121 mètres dans la région sud, on reconnaît de suite que la partie septentrionale, c'est-à-dire la mieux connue, se subdivise en une série de filons sensiblement parallèles.

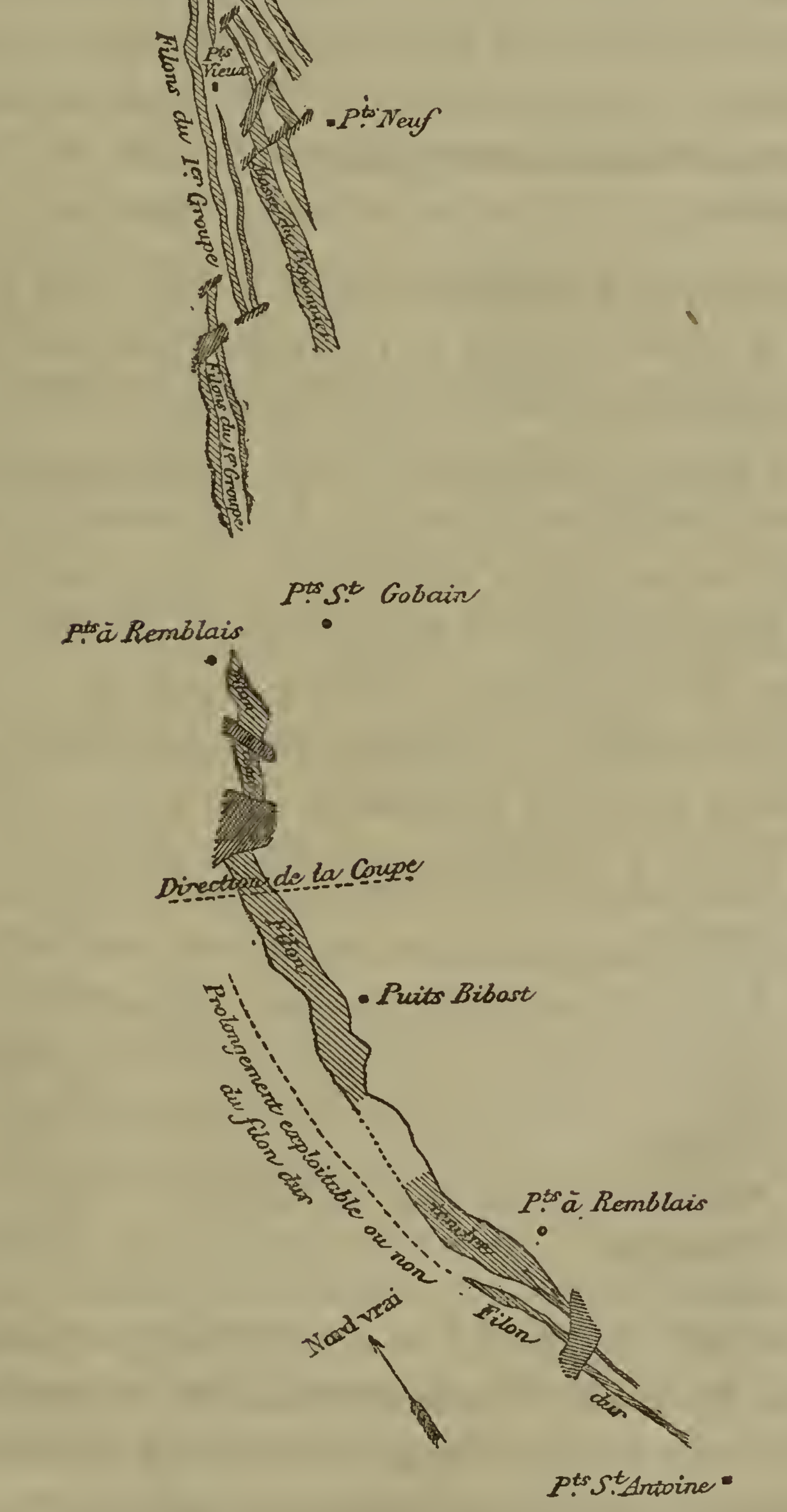
Pour faciliter la lecture du plan, nous classerons ces filons en trois groupes, séparés les uns des autres par des intervalles très-variables comme épaisseur.

Le premier groupe à l'ouest s'étend sur toute la longueur de la région nord : il se compose de deux filons, dont la puissance totale est d'environ 10 mètres. Le premier de ces deux filons, celui qui est le plus à l'ouest, se subdivise en deux parties sous le rapport de la qualité : une qui ne contient que de la pyrite de fer, l'autre qui contient une certaine quantité de cuivre. C'est de la dernière partie de ce filon que les anciens exploitants tiraient le minerai cuivreux, et leurs travaux ont sillonné toute cette partie jusqu'à une profondeur de 130 mètres. Le deuxième filon ne fournit que de la pyrite de fer.

Nous avons recueilli sur place des échantillons de l'un et l'autre de ces filons, dont l'exploitation représente environ le dixième de la production totale des mines; ces échantillons ont été pris, le premier, provenant du filon non cuivreux, à 50 mètres de profondeur; le second, provenant du filon cuivreux qui, à l'ouest, forme le mur de la mine, à 40 mètres seulement.

Tous deux se présentent sous la forme de fragments à arêtes vives, de couleur grise à reflets jaunâtres, et parsemés

Fig. 4. — Section horizontale du gisement de Sain-Bel (Rhône).



de points brillants. Soumis à l'analyse, ils ont donné les résultats suivants :

Pyrite de Sain-Bel.

	Filon au mur, cuivreux.	Filon non cuivreux.
Soufre	37,89	46,62
Fer	29,92	39,07
Cuivre	4,61	»
Zinc	6,36	»
Arsenic	0,06	0,05
Gangue insoluble dans les acides	21,25	13,92
Humidité	0,09	0,17

On ne saurait s'empêcher d'être frappé de ce fait, qu'au mur de la mine la pyrite de fer, toute différente de ce que nous la verrons être tout à l'heure dans la partie centrale, et au toit se montre mélangée d'autres sulfures métalliques et notamment de sulfure de cuivre. La présence du sulfure de zinc y est importante à considérer; dans certains cas, en effet, la proportion de ce métal devient considérable : c'est ainsi que nous l'avons vu s'élever à près de 20 pour 100 dans un échantillon provenant du même filon, recueilli près du mur et à une profondeur plus grande. Cet échantillon a fourni à l'analyse les nombres suivants :

Soufre	15,24
Fer	4,31
Cuivre	1,09
Zinc	18,40
Arsenic	0,03
Gangue insoluble dans les acides	60,73
Humidité	0,18

Le deuxième groupe à l'est du précédent a une longueur beaucoup moindre. Il comprend, dans sa partie la plus rapprochée du jour, à une profondeur de 50 mètres environ, une masse énorme, compacte et homogène de pyrite, désignée sous le nom de *masse du Pigeonnier,* dont la puissance moyenne est de 20 mètres environ. A un étage

inférieur, cette masse se subdivise en deux ou trois filons séparés; le minerai s'y montre formé de pyrite de fer contenant, en quelques points, des traces de cuivre.

Le rôle joué par la masse du Pigeonnier dans l'exploitation des mines de Sain-Bel est considérable : aussi avons-nous eu soin d'en recueillir sur place deux échantillons, représentant aussi exactement que possible la moyenne de la composition de la mine. Ces échantillons, pris à la profondeur de 50 à 55 mètres, se présentaient sous la forme de masses compactes, moyennement friables, constituées par l'agglomération d'une multitude de petits cristaux brillants.

L'analyse leur a assigné la composition suivante :

Pyrites de Sain-Bel. — Masse du Pigeonnier.

	I.	II.
Soufre	47,1	47,98
Fer	40,5	41,11
Arsenic	traces	traces
Gangue insoluble dans les acides	12,4	10,78
Humidité	0,0	0,20

La composition de cette pyrite qui, nous le verrons tout à l'heure, est loin de représenter la première qualité des minerais de Sain-Bel, est cependant fort remarquable; on n'y voit figurer, en effet, ni calcaire, ni fluorure de calcium; l'arsenic ne s'y rencontre qu'en proportion trop faible pour y être dosé, et l'on peut, en un mot, la considérer comme du sulfure de fer pur, associé à 10 ou 12 pour 100 de matière inerte; c'est donc déjà une excellente matière.

La nature de la gangue doit, à notre avis, fixer l'attention des géologues; disséminée en effet dans la masse toute entière qu'elle empâte, cette gangue est formée d'un mélange de matières siliceuses et de baryte sulfatée, mélange dans lequel le sulfate de baryte représente la partie dominante.

Dans la masse du Pigeonnier, on rencontre souvent de gros blocs de pyrite agglomérés, pris dans une pâte pyriteuse, et laissant cependant entre eux des vides qui quelquefois mesurent un volume de plusieurs décimètres cubes. Cette disposition nous paraît être de nature à jeter une certaine lumière sur la question encore controversée du mode de dépôt des pyrites.

A l'est de la masse du Pigeonnier, on trouve enfin le troisième groupe de la région nord; celui-là est plus réduit encore comme longueur que le second; il se compose de deux filons désignés, l'un sous le nom de *filon Marcet,* l'autre sous le nom de *filon Francisco,* ce dernier formant à l'est le toit de la mine.

Là la pyrite se montre moins pure que dans la masse du Pigeonnier, et son impureté, par suite du mélange avec une quantité croissante de gangue, augmente au fur et à mesure qu'elle se rapproche du toit.

C'est, du reste, ce que nous montre l'analyse d'un échantillon recueilli au filon Francisco, à 80 mètres de profondeur, échantillon se présentant sous la forme d'une masse grise à reflets jaunâtres, composée de :

Pyrites de Sain-Bel. — Filon Francisco.

Soufre	40,73
Fer	35,48
Arsenic	traces
Gangue insoluble dans les acides	23,71
Humidité	0,20

La région sud des mines de Sain-Bel affecte une constitution plus simple que celle de la région nord. Le sol tout d'abord s'y relève brusquement de 70 à 80 mètres et, les filons affectant la même allure quant à leur partie supérieure, l'exploitation s'en trouve portée à un niveau plus

élevé. Ici le terrain a été beaucoup moins exploré que dans la région nord; jusqu'à présent on n'y connaît que deux filons principaux, mais ces filons, l'un d'entre eux surtout, se présentent avec des dimensions tellement colossales, que les exploitants ont, pour le moment, considéré comme inutile de pousser plus loin les investigations. Ces deux filons, qui sont parallèles entre eux, sont désignés sous le nom de *filon tendre* et *filon dur*. Le premier, auquel nous faisions allusion à l'instant, qui, à lui seul, fournit près de la moitié de la pyrite de Sain-Bel, a la longueur de la région, mais il décroît, comme puissance, du nord au sud. Le second, qui sur le plan ne se trouve indiqué que par sa partie méridionale, la seule considérée jusqu'ici comme exploitable, a la même longueur, mais décroît dans le sens contraire. La puissance du premier est, en moyenne, de 25 à 30 mètres : elle atteint quelquefois 40 mètres; celle du deuxième, dans les parties représentées au plan, est en moyenne de 5 mètres : elle en atteint quelquefois 10.

C'est sur le premier de ces deux filons que nous avons surtout concentré notre attention; c'est lui, en effet, qui fournit la pyrite la plus pure et qui en fournit la quantité la plus considérable. Il affecte la forme d'un énorme cône compacte, sans subdivisions, dont la puissance au voisinage du jour n'est que de quelques mètres, mais va en augmentant jusqu'à 40 mètres quelquefois, au fur et à mesure que l'on atteint des profondeurs plus grandes. Cette masse que l'on exploite en ce moment, au moyen d'un puits désigné sous le nom de *puits Bibost,* est reconnue sur une longueur de près de 500 mètres et sur une hauteur de 120 mètres; au-dessous de ce niveau elle se prolonge à des profondeurs encore inconnues; elle est divisée, selon cette hauteur, par trois étages qui sont simplement des galeries de niveau suivant le toit du filon ; ces étages sont à 58, 85 et 121 mètres du jour.

La masse de Bibost est à coup sûr la plus remarquable

que l'on connaisse, non-seulement par son étendue, mais encore par sa pureté et par la constance de sa composition. C'est du sulfure de fer presque chimiquement pur, et cette pureté se retrouve dans presque toutes les parties de la masse; c'est ce que montre l'analyse des deux échantillons suivants, recueillis par nous, l'un au premier étage, à 50 mètres, l'autre à la base actuellement exploitée de la masse, c'est-à-dire à 115 mètres du jour.

Pyrites de Sain-Bel. — Masse de Bibost.

	Premier étage.	Troisième étage.
Soufre.	53,09	52,49
Fer.	46,46	46,43
Arsenic.	traces faibles	traces très-faibles
Gangue.	0,37	0,90
Humidité.	0,04	0,04

Cette pureté, l'absence presque complète d'arsenic et de gangue, suffiraient déjà à établir une distinction entre la pyrite de la région nord et celle de la région sud; mais on trouve en outre, dans la nature même de la gangue, un autre élément de distinction. En effet, tandis que, dans la gangue du Pigeonnier, le sulfate de baryte prédomine, la gangue du minerai de Bibost se montre exclusivement composée de matières siliceuses, sans qu'on puisse y retrouver la plus petite quantité de composés barytiques.

Le seul inconvénient que présente le minerai de Bibost est sa friabilité; il se réduit en poudre avec une extrême facilité, avec une facilité telle qu'aujourd'hui la quantité de poussière extraite à Sain-Bel représente près de la moitié de la production totale. L'expérience démontre cependant que cette friabilité diminue au fur et à mesure que l'on avance en profondeur, si bien que déjà, aux niveaux les plus bas, la proportion de poussière produite ne dépasse guère

30 pour 100 du poids total. D'ailleurs cette pyrite est peu altérable ; elle ne s'oxyde que difficilement à la température ordinaire, et d'autre part c'est chose aisée aujourd'hui que de brûler au moyen des fours à dalles, et surtout au moyen des fours ingénieux de M. Michel Perret, les pyrites pulvérulentes.

En résumé, les pyrites du Rhône sont caractérisées par la nature de leur gangue, essentiellement siliceuse ou barytique, par l'absence totale de composés calcaires, par leur faible teneur en arsenic, teneur telle que c'est seulement dans les filons extrêmes que nous avons pu l'apprécier quantitativement. La friabilité du minerai fourni par certaines parties du gisement leur constitue encore un caractère spécial ; mais ce qui doit surtout fixer l'attention, ce sont les dimensions colossales de ces gisements, actuellement exploités sur plus de 5 kilomètres, dont la profondeur est encore inconnue, mais dont la masse peut, dès à présent, être estimée à plus de 12000000 de tonnes, c'est-à-dire à une quantité suffisante pour fournir à la fabrication française, pendant un siècle au moins, les 120000 tonnes de pyrites qu'elle demande actuellement aux mines du Rhône.

§ III. — Pyrites du département du Gard.

Les pyrites que fournit le département du Gard diffèrent de celles que nous venons d'étudier, d'abord par la moindre importance des gisements, ensuite par la nature des terrains dans lesquels elles se trouvent comprises, enfin par leur composition et par celle de la gangue qui les accompagne. Entre les unes et les autres on ne rencontre, en réalité, qu'une seule analogie, et celle-ci réside dans la concordance que présente la direction des gîtes.

Dans le département du Gard, en effet, la pyrite ne se montre pas, comme dans le département du Rhône, con-

centrée en un point unique et y formant d'énormes amas; on l'y rencontre disséminée en une série de points où elle constitue des masses beaucoup moins considérables et dont l'ensemble, ainsi que le montre la carte de la page 237 (*fig.* 1), s'allonge suivant une ligne presque droite se dirigeant du sud-ouest au nord-est, depuis Pallières, au sud d'Alais, jusqu'au delà de Saint-Jean-de-Valériscle, sur une étendue de près de 30 kilomètres. Cette direction, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, est également celle qu'affectent les gisements de Chessy et de Sain-Bel. Il y a là une concordance sur laquelle il convient d'autant plus d'appeler l'attention, que c'est dans le prolongement de cette même ligne que l'on retrouve la pyrite à Saint-Péray, à Soyons, à Tournon, dans l'Ardèche, sur la rive droite du Rhône.

Mais c'est à ce point que se borne l'analogie entre les deux gisements; en effet, tandis que la pyrite du Rhône se trouve dans un terrain de gneiss et de granite associé à des schistes argilo-siliceux, la pyrite du Gard se rencontre dans le trias, dans le lias, au contact de ces deux formations, et enfin dans le terrain oolithique inférieur.

On la rencontre ainsi disposée, tantôt affectant toute l'allure d'une couche régulièrement stratifiée, comme à Saint-Julien-de-Valgalgues, tantôt en filons ou en amas irréguliers, comme au Soulier, tantôt, enfin, en rognons disséminés dans le minerai de fer. De ces trois modes de gisement, les deux premiers ont seuls une importance réelle au point de vue de la consommation industrielle.

En suivant la petite chaîne de montagnes qui, se dirigeant du sud-ouest au nord-est, sépare, dans le département du Gard, le terrain houiller du terrain néocomien, on rencontre, pour ainsi dire [1], la pyrite à chaque pas, sur

---

[1] Les renseignements que nous donnons ici sur la situation géologique

une longueur de 30 à 40 kilomètres; sa présence est, en général, accusée par des affleurements de fer hydroxydé, provenant très-probablement de la décomposition de la pyrite elle-même sous l'influence de l'air; à une certaine profondeur, le minerai de fer se trouve mélangé de parties pyriteuses abondantes; enfin le fer hydroxydé disparaissant complétement, on arrive à la masse même de pyrite.

Sur la ligne dont nous venons d'indiquer la direction, la présence de la pyrite a été reconnue en un très-grand nombre de points; mais, parmi ceux-ci, un petit nombre seulement correspond à des gîtes assez importants pour donner lieu à une exploitation régulière.

Ces gîtes, en suivant la direction sud-ouest à nord-est, se présentent dans l'ordre suivant, ainsi que le montre la carte de la p. 237 (*fig.* 1) : Saint-Martin-des-Pallières, la Baraquette des Adams, à 5 kilomètres d'Anduze, puis, après avoir franchi Alais, Saint-Julien-du-Pin, Saint-Martin-de-Valgalgues, et le Soulier, Saint-Julien-de-Valgalgues, Panissière, Saint-Florent et Meyrannes.

Considérés sous le rapport du rendement, ces gîtes ont des importances très-diverses.

Au premier rang parmi eux se place la mine de Saint-Julien-de-Valgalgues, appartenant à MM. H. Merle et Cie; l'importance de ce gisement est facile à établir; en effet la production annuelle de toutes les mines du Midi réunies (Gard et Ardèche) étant chaque année de 36000 à 38000 tonnes, la mine de Saint-Julien concourt à cette production pour près de 25000 tonnes à elle seule.

La mine du Soulier, qui appartient à plusieurs intéressés, possède également une valeur digne d'attention.

---

des principales mines du Gard sont dus à l'obligeance de MM. H. Merle et Ce et au savant concours de M. de Ricqlès, directeur de Saint-Julien, dont l'industrie déplore la perte récente.

Jusqu'à ces dernières années, soumise à une exploitation régulière, elle a fourni de 10 000 à 6000 tonnes par an, mais l'exploitation s'en trouve aujourd'hui ramenée à des proportions beaucoup plus modestes.

Quant aux autres gisements du Gard, la production en est extrêmement limitée, et c'est être large que de l'évaluer actuellement pour tous ces gisements réunis, y compris le Soulier, à 5000 ou 6000 tonnes; aussi ne nous occuperons-nous pas de ces derniers et donnerons-nous seulement notre attention aux gisements de Saint-Julien et du Soulier.

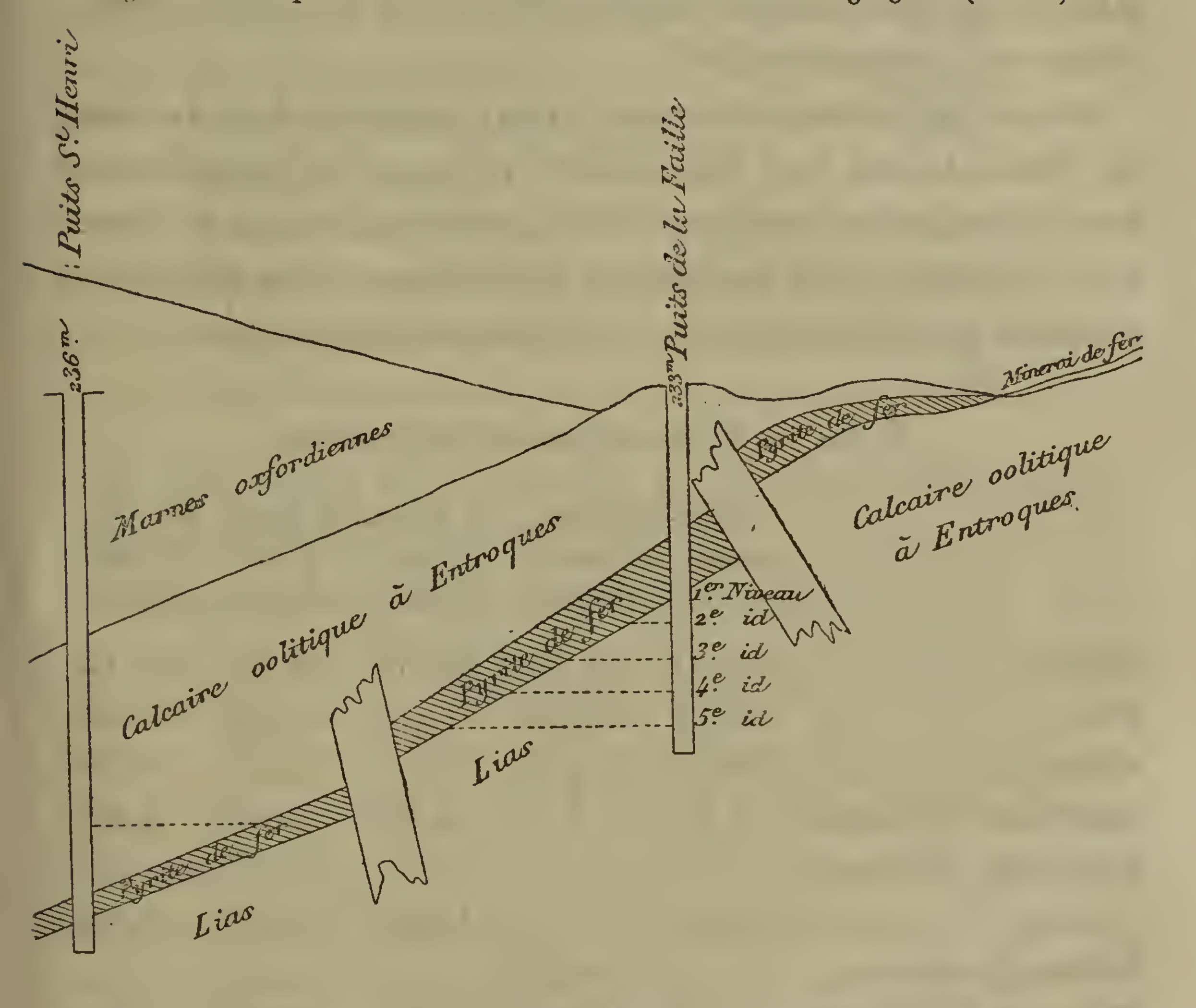
Saint-Julien-de-Valgalgues. Ce gisement est situé à 7 kilomètres environ au nord-est d'Alais; surmontée d'un chapeau de fer hydroxydé, la pyrite s'y rencontre dans l'étage oolithique inférieur au contact du calcaire à encrines, entre l'oolithe moyen et le lias. La masse pyriteuse, ainsi que l'indique la coupe longitudinale ci-jointe (*fig.* 5), faite à travers le gisement par M. de Ricqlès, affecte la forme d'un fuseau dont l'une des extrémités regarde le N. 15° E. et l'autre le S. 15° O.; deux failles importantes, entièrement stériles, recoupent presque verticalement ce fuseau. La puissance de cette masse varie de 12 à 1 mètre; à 100 mètres de profondeur, elle n'est plus que de $2^m,50$, mais des travaux récents ont démontré que cette diminution en profondeur n'avait pas la régularité qu'on lui avait attribuée jusqu'ici. Une galerie de recoupe, en effet, entreprise récemment au niveau le plus bas de l'exploitation, a permis de constater une puissance de 7 mètres, bien supérieure, par conséquent, à la puissance constatée à certains niveaux plus élevés.

Un nouveau puits d'extraction que l'on fonce en ce moment, et qui doit recouper la couche à 170 mètres de profondeur, apportera bientôt sur ce point capital des renseignements certains.

La mine est desservie par deux puits sur lesquels s'ou-

vrent des galeries placées à 32, 38, 44, 50 et enfin à 87 mètres du jour; mais ce n'est pas seulement par ces galeries que l'exploitation se poursuit, et à la surface même du sol on extrait, à ciel ouvert, des affleurements, une quantité notable de pyrite.

Fig. 5. — Coupe de la mine de Saint-Julien-de-Valgalgues (Gard).



La pyrite de Saint-Julien est caractérisée par la nature calcaire de la gangue à laquelle elle est associée; le carbonate de chaux abonde de tous côtés dans la mine; et nous en avons pu rapporter de magnifiques cristaux transparents de chaux carbonatée mesurant 7 à 8 centimètres de longueur.

A côté du calcaire on rencontre dans la pyrite de Saint-Julien une certaine quantité de fluorure de calcium, quelquefois assez abondant pour être dosé, et des proportions d'arsenic relativement importantes; enfin elle contient

encore une proportion, dans certains cas assez forte, de gangue insoluble dans les acides ; cette gangue est formée d'un mélange de grès blanc et d'argile.

Ces diverses circonstances donnent habituellement à la pyrite de Saint-Julien, et en général aux pyrites du Midi, une valeur commerciale moindre que celle des pyrites du Rhône, et cela malgré leur bonne teneur en soufre, c'est-à-dire en composé utile.

Les échantillons que nous avons prélevés dans la mine de Saint-Julien ont été choisis tels, qu'ils représentent aussi exactement que possible la composition de la masse tout entière ; dans le tableau ci-dessous, nous indiquons à quelle profondeur ces échantillons correspondent :

Pyrite de Saint-Julien-de-Valgalgues.

	Affleurements.		1er niveau à 32m du sol.	3e niveau à 50m du sol.	Niv. infr à 87m du sol.
	Ext.-belle	Menue.			
Soufre.	49,15	41,95	44,13	42,87	41,13
Fer.	43,24	38,46	38,24	37,94	36,85
Arsenic.	0,11	0,15	0,05	0,10	0,08
Carbonate de chaux	2,55	»	5,52	2,86	9,69
Carbonate de magnésie.	traces	»	traces	traces	0,08
Sulfate de chaux. .	»	1,58	»	»	»
Fluorure de calcium	1,09	traces	traces	traces	traces
Gangue insol. dans les acides.	2,48	8,29	10,20	13,19	11,23
Oxygène en excès. .	»	5,53	»	1,40	0,38
Humidité.	1,33	3,90	1,74	1,59	0,57

Ces analyses indiquent avec assez d'exactitude quelle est la composition normale du minerai de Saint-Julien ; cependant nous devons ajouter que quelquefois aussi on rencontre des parties moins riches que celles dont l'analyse précède, parties que l'on trouve alors irrégulièrement

distribuées aux différents étages du gisement, et qui, sauf des cas exceptionnels, ne sont pas livrées au commerce. La composition la plus habituelle de ces parties moins riches est indiquée par l'analyse suivante :

Soufre	33,96
Fer	31,98
Arsenic	0,16
Carbonate de chaux	24,27
Carbonate de magnésie	traces
Sulfate de chaux	»
Fluorure de calcium	traces
Gangue insoluble dans les acides	7,82
Oxygène en excès	0,97
Humidité	0,83

Si l'on étudie avec attention les résultats que nous venons de rapporter, on est conduit à en tirer cette conclusion, que la richesse en soufre de la pyrite va en diminuant au fur et à mesure que l'on atteint des profondeurs plus grandes. Cette conclusion concorde, d'ailleurs, assez exactement avec les observations de la pratique. Cependant, d'après une communication toute récente de M. Merle, cette loi de décroissance de la richesse en soufre ne se retrouve plus au-dessous du niveau exploité jusqu'ici.

La proportion d'arsenic indiquée par nos analyses est relativement considérable, lorsqu'on la compare aux traces, le plus souvent non dosables, que contiennent les pyrites de Sain-Bel ; elles atteignent en effet, et quelquefois dépassent, $\frac{1}{1000}$. C'est là évidemment une cause d'infériorité, et cette cause, comme aussi celle qui consiste dans la nature calcaire de la gangue, exerce habituellement une influence sensible sur le prix de vente de ces pyrites.

Sous le rapport de la constitution physique, la pyrite de Saint-Julien offre de bonnes qualités : elle est d'une dureté moyenne et ne fournit que peu de poussière; d'un

autre côté, la présence du carbonate de chaux, nuisible au point de vue du rendement en acide sulfurique, a l'avantage de lui communiquer au feu une certaine porosité qui la rend plus facilement combustible.

C'est à la pyrite de Saint-Julien que s'adressent principalement, pour la fabrication de l'acide sulfurique, les usines du midi de la France, et notamment celles de Salyndres, de Rassuen, du Plan d'Arren, de Berre et de Marseille.

Le Soulier, près Saint-Martin-de-Valgalgues. — Nous ne nous étendrons pas longtemps sur ce gisement, dont d'ailleurs l'exploitation est, en ce moment, très-ralentie, sinon complétement arrêtée; des circonstances indépendantes de notre volonté nous ont empêché de le visiter; nous nous contenterons d'indiquer rapidement que le gîte du Soulier diffère sensiblement du gîte de Saint-Julien, qu'il est tout entier dans le trias, et que la pyrite s'y présente généralement en lentilles et en amas indépendants les uns des autres.

Exploité depuis 1858, ce gisement a d'abord, et pendant plusieurs années, fourni d'abondantes récoltes qui se sont élevées dans certains cas jusqu'à 10 000 tonnes par an; mais l'exploitation, par suite de l'épuisement des premiers amas, y rencontre aujourd'hui des difficultés sérieuses. L'enlèvement des eaux notamment et le boisage y entraînent des dépenses considérables, si bien que, malgré sa situation favorable sur les bords du Gardon et à quelques centaines de mètres du chemin de fer, la mine du Soulier ne semble plus appelée à jouer qu'un rôle secondaire.

Les échantillons de cette pyrite que nous avons soumis à l'analyse n'ont point été recueillis en place par nous-mêmes; nous les avons prélevés dans les masses marchandes livrées par la mine à l'industrie chimique du Midi.

La pyrite s'y est présentée sous forme de fragments à

arêtes vives, de couleur gris brillant, marbrés d'irisations jaune d'or; elle possède une tendance marquée à s'altérer en s'oxydant au contact de l'air. La masse enfin est traversée de bandes blanches assez nombreuses et montrant que la gangue, au lieu d'y être en mélange intime comme à Saint-Julien, y est inégalement distribuée.

Voici les résultats que nous a fournis l'analyse de ces échantillons :

Pyrite du Soulier.

	Roches de choix.	Tout venant.	Menue, altérée.
Soufre	52,58	44,93	30,14
Fer	46,07	39,62	32,33
Plomb	»	»	0,19
Zinc	»	»	0,40
Arsenic	0,04	0,03	0,04
Carbonate de chaux	»	5,78	»
Carbonate de magnésie	»	4,42	»
Sulfate de chaux	»	»	4,80
Sulfate de magnésie	»	»	3,23
Fluorure de calcium	traces	»	traces
Gangue insoluble dans les acides	0,54	3,76	18,70
Oxygène en excès	»	0,42	3,83
Humidité	0,51	0,90	6,49

Considérée sous le rapport industriel, la pyrite du Soulier a donc l'avantage d'être peu arsénicale (la proportion de ce métalloïde n'y dépasse pas un demi-millième); mais, comme la pyrite de Saint-Julien, elle renferme, disséminée à l'état de gangue, une quantité assez considérable de calcaire magnésien, et à ce défaut vient encore s'ajouter celui d'une facile altérabilité, altérabilité dont la preuve d'ailleurs est fournie par l'analyse de l'échantillon n° 3, d'où le calcaire a disparu et où la chaux, comme la magnésie, se retrouve à l'état de sulfates.

§ IV. — Pyrites du département de l'Ardèche.

La ligne suivant laquelle se dirigent, en marchant vers le nord-est, les gisements pyriteux du Gard, semble se prolonger à travers l'Ardèche jusqu'à la rive droite du Rhône.

Dans ce département, en effet, à Joyeuse, à Privas, à Soyons, à Saint-Peray, à Tournon enfin, qui forme le point le plus septentrional de cette ligne, on retrouve des gisements de pyrites, mais, parmi ces gisements, un seul est, jusqu'à présent, l'objet d'une exploitation régulière, c'est le gisement de Soyons. Celui-ci a, d'ailleurs, acquis, surtout depuis quelques années, entre les mains de MM. Merle et Cie, une véritable importance ; c'est en 1863 seulement que l'exploitation en a commencé; en 1866, elle ne dépassait pas 1000 tonnes; en 1869, elle s'élevait à 4000 ; en 1872, à 8000; elle a dépassé 10 000 tonnes en 1873.

La mine de Soyons est située dans l'Ardèche, sur la rive droite du Rhône, en face de Valence et à 4 kilomètres de cette ville; la pyrite s'y présente en amas stratifiés dans le trias, au toit d'un banc de dolomie dont elle est séparée par un lit marneux de 0^m,25 à 0^m,50 de puissance. Elle se dirige, comme tous les gisements que nous avons étudiés jusqu'ici, du sud au nord avec quelques degrés nord-est. Située à un niveau assez élevé, cette mine est exploitée simplement au moyen de deux galeries légèrement inclinées, qui viennent déboucher sur le flanc de la montagne, et qu'on aborde directement par un chemin escarpé. Le gisement de la pyrite n'y présente rien de particulier : la pente en est peu accentuée, elle ne dépasse pas 0^m,08 par mètre; reconnu sur une longueur de 270 mètres en direction, et de 160 mètres suivant la pente, ce gisement ne possède jamais qu'une puissance de 1 à 2 mètres.

Le minerai qu'on en extrait diffère considérablement par son aspect physique des pyrites du Rhône et des pyrites

du Gard. La coloration en est généralement grise ou noirâtre, et sa cristallisation rayonnée, surtout vers les parties extérieures, en est absolument caractéristique. Souvent, dans la mine, on observe de grosses masses mamelonnées, brillantes, polies, pour ainsi dire, qui, occupant le fond de cavités assez volumineuses, semblent indiquer que le produit a été déposé par voie aqueuse.

La dureté de la pyrite de Soyons est considérable : elle fait très-aisément feu au briquet, et ne donne que peu de menu.

Les échantillons que nous avons recueillis sur place, en des points différents de la mine, assignent à cette pyrite une composition qui ne varie que dans des limites assez rapprochées ; c'est ce que montre le tableau ci-dessous :

Pyrite de Soyons (Ardèche).

	I.	II.	III.	IV.
Soufre	49,68	47,74	44,94	43,94
Fer	42,88	43,04	39,34	39,15
Zinc	»	»	0,12	»
Antimoine	0,47	»	0,29	traces.
Arsenic	0,39	0,23	0,31	0,16
Sulfate de chaux	»	1,67	0,70	»
Fluorure de calcium	0,33	traces.	0,63	traces.
Gangue insolub. dans les acides	4,15	5,65	10,92	11,76
Oxygène en excès	1,02	0,54	»	0,26
Humidité	1,15	0,86	2,73	4,58

Des analyses qui précèdent résulte incontestablement ce fait, que la pyrite de Soyons est un minerai relativement riche en arsenic ; la proportion du fluorure de calcium y est également notable, et enfin, à côté de l'arsenic, on y rencontre souvent de l'antimoine ; mais, d'autre part, la nature argilo-siliceuse de la gangue qui l'accompagne, gangue dans laquelle on ne trouve pas de calcaire, lui donne sur

d'autres pyrites de la même région une supériorité sensible, à laquelle vient s'ajouter l'avantage qu'elle possède de se bien tenir au feu.

§ V. — Pyrites de provenance étrangère.

Pour compléter cette étude, il nous a semblé intéressant de joindre aux analyses qui précèdent l'analyse des pyrites de provenance étrangère qui, importées chaque année en France, dans la proportion de 18 000 à 20 000 tonnes, viennent compléter l'approvisionnement de nos usines.

Parmi ces pyrites, il faut d'abord citer celle de Theux, près de Spa, et celles de Vedrin, près de Namur en Belgique; elles alimentent quelques usines du Nord et même sont brûlées dans le département de l'Aisne; puis les minerais récemment importés de Norvége et qui, caractérisés par une grande richesse en cuivre, sont surtout brûlés en Belgique et dans le nord de la France; enfin quelques pyrites du nord de l'Espagne, dont l'importation est fort restreinte et que nous avons vu consommer dans quelques usines, notamment à Bordeaux.

En publiant ces analyses, nous devons faire remarquer que les échantillons auxquels elles se rapportent ont été recueillis par nous, non pas aux mines, mais en fabrique, au moment où ils allaient passer au four à pyrites et que, par conséquent, ces analyses sont loin d'avoir la même valeur que celles citées dans les paragraphes précédents.

Pyrites de provenance étrangère.

	PYRITES					
	BELGES.		NORVÉGIENNE (Wignoës).		ESPAGNOLES.	
	De Theux.	De Vedrin.	Tendre.	Dure.	Menu de Santander.	Roche de Bilbao.
Soufre	45,01	50,00	49,62	47,00	49,31	42,85
Fer	39,68	43,61	43,35	42,31	42,11	49,01
Cuivre	"	"	traces	5,46	"	"
Plomb	0,37	"	"	"	"	"
Zinc	1,80	1,75	traces	traces	"	"
Arsenic	traces	traces	traces faib.	traces sens.	0,01	0,03
Carbonate de chaux	»	1,65	2,69	"	"	"
Carbonate de magnésie	"	"	traces	"	"	"
Gang. insol. dans les acides	12,23	2,85	4,09	5,16	4,45	0,92
Oxygène en excès	0,32	0,18	"	"	1,24	4,89
Humidité	0,25	0,10	0,10	0,08	2,72	2,20

CONCLUSION.

En résumé, et cette étude le montre surabondamment, la fabrication française des produits chimiques est sûre de rencontrer chez elle, pour de longs siècles encore, d'immenses approvisionnements de pyrites; et par conséquent les deux matières premières qu'exigent les procédés actuels, le sel d'un côté, le soufre d'un autre, lui sont à la fois assurés, sans qu'elle ait à demander à l'importation étrangère autre chose qu'une concurrence loyale aux pyrites françaises, concurrence qui maintienne celles-ci à des prix rémunérateurs pour l'exploitant, mais cependant accessibles pour le manufacturier.

La plus grande partie de ces pyrites est, d'ailleurs, d'une qualité remarquable; les pyrites de Tarsis, de Rio-Tinto, de San-Domingos, qui alimentent l'Angleterre, sont loin de valoir les pyrites de Sain-Bel; elles sont généralement plus arsénicales, souvent moins riches en soufre.

Et si, d'autre part, nos pyrites du Gard et de l'Ardèche ne possèdent pas une pureté aussi grande, elles se recommandent cependant par des qualités industrielles qui leur assignent, dans l'approvisionnement de nos manufactures de produits chimiques, un rôle aussi utile qu'important.

SUR LA SÉPARATION DES LIQUIDES MÉLANGÉS;

PAR M. E. DUCLAUX,
Professeur de Physique à la Faculté de Lyon.

Lorsque deux liquides sont en solution l'un dans l'autre et qu'une circonstance extérieure quelconque, par exemple un abaissement de température, intervient pour les séparer, aucune des deux couches qui se forment ne renferme l'un des liquides à l'état pur, l'autre restant un mélange. Il se fait une distribution nouvelle des deux substances, et les deux mélanges nouveaux qui en résultent ont des volumes qu'il est facile de calculer, lorsqu'on connaît les proportions p et p' des deux liquides dans le mélange initial (PP') et les proportions a, b, a', b' de ces mêmes liquides dans les mélanges définitifs (AB), (A'B').

On a en effet, en appelant n et n' les volumes de ces mélanges, les deux équations du premier degré

$$an + a'n' = p,$$
$$bn + b'n' = p',$$

d'où l'on tire

$$n = \frac{pb' - p'a'}{ab' - ba'},$$

$$n' = \frac{ap' - bp}{ab' - ba'}$$

et

$$\frac{n}{n'} = \frac{pb' - p'a'}{ap' - bp}.$$

Cette dernière équation, la seule que nous aurons à considérer, se simplifie par l'introduction des conditions $a + b = 1$, $a' + b' = 1$, $p + p' = 1$, et devient

$$\frac{n}{n'} = \frac{p - a'}{a - p},$$

expression dans laquelle les conditions de partage du mélange sont exprimées en fonction des proportions d'un seul des deux liquides.

Le rapport $\frac{n}{n'}$ peut passer, comme on voit, par toutes le valeurs comprises entre zéro et ∞, pourvu que p soit intermédiaire entre a et a', et l'on a en particulier $\frac{n}{n'} = 1$ pour la valeur de $p = \frac{a + a'}{2}$.

Il est donc théoriquement toujours possible de concevoir la division d'un mélange de deux liquides en deux mélanges différents de volumes égaux, sous l'influence d'une cause perturbatrice extérieure ; mais, dans la pratique, le phénomène semble difficile à produire.

Faisons intervenir, par exemple, un abaissement de température. Dans ces conditions, la continuité et la régularité que l'on attribue d'ordinaire aux phénomènes de solubilité conduisent à prévoir que, si la variation de température est faible, la variation $p - a'$ ou $a - p$ sera faible aussi, et le rapport $\frac{n}{n'}$ voisin de zéro ou de ∞. On n'obtiendra donc qu'une séparation graduelle, et tel est, en effet, le cas le plus souvent observé.

Il peut cependant arriver que le liquide qui se sépare entraîne avec lui, et en vertu d'une affinité spéciale, une portion plus ou moins considérable de son dissolvant, formant avec lui une combinaison analogue aux hydrates. Dans ce cas, la quantité de dissolvant se trouvant dimi-

nuée par le fait du dépôt des premières portions de la combinaison nouvelle, il devra se produire un nouveau dépôt dans les mêmes conditions, et ainsi de suite, jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

Au point de vue analytique, cela revient à supposer d'abord l'existence d'un rapport déterminé m entre les proportions a et b des deux liquides dans le mélange qui se sépare de la masse; de plus, et par suite du jeu même des forces agissantes, l'existence, lorsque l'équilibre est établi, d'un autre rapport déterminé m' entre les proportions a et a' du même liquide dans les deux couches superposées.

Dès lors les relations

$$\frac{a}{b} = m, \quad \frac{a}{a'} = m', \quad a + b = 1, \quad a' + b' = 1,$$

définissent complétement les quantités a, a', b, b', et dans l'expression

$$\frac{n}{n'} = \frac{p - a'}{a - p}$$

le rapport $\frac{n}{n'}$ ne dépend plus que de p. On peut donc déterminer p de façon à avoir $\frac{n}{n'} = 1$, c'est-à-dire avoir un mélange tel que, sous l'influence d'une action physique extérieure, il se sépare en deux couches d'égal volume.

Notons que cette action extérieure, si nous comprenons bien son fonctionnement, n'a pas besoin d'être puissante, car théoriquement elle n'a qu'à produire le dépôt d'une quantité aussi faible qu'on voudra de l'un des liquides, et la séparation se continue alors sous l'influence de forces nouvelles, intérieures au liquide. La seule condition est que, dans les deux mélanges qui se forment, la proportion d'aucun des deux liquides ne soit infinitésimale par rapport à l'autre.

Tel est le cas, par exemple, pour les sels formant des

hydrates à plusieurs équivalents d'eau, hydrates à solubilité très-grande, et se déposant, même en dehors de tout phénomène de sursaturation, en quantités très-sensibles pour le moindre abaissement de température. La forme solide que prend alors le sel masque un peu pour l'esprit la singularité de la réaction, qui se résume en définitive dans la production, au milieu de la liqueur qu'on refroidit, d'une dissolution moins concentrée qui reste liquide, et d'une dissolution plus concentrée qui prend la forme solide; mais, justement à cause de cela, ce paradoxe apparent semble ne pouvoir être réalisé pour les mélanges liquides restant liquides après leur séparation.

Il existe pourtant des liquides pouvant manifester ce phénomène, et dans des conditions bien plus nettes qu'aucun solide : tels sont, par exemple, l'acide acétique cristallisable et la benzine.

A une température de 15 ou 20 degrés, ces deux liquides peuvent être considérés comme solubles en proportions quelconques l'un dans l'autre. Si l'on en prend un mélange à volumes égaux, et qu'on le refroidisse à 11 degrés environ, on voit le liquide, homogène jusque-là, se troubler brusquement, et se séparer en deux couches presque égales ; $\frac{2}{10}$ de degré de température d'intervalle tout au plus séparent les deux états.

Il est donc probable que ce mélange obéit aux lois posées plus haut, et que les deux couches dans lesquelles il se partage ont, dans tous les cas, à peu près la même composition. Rien n'est plus facile que de s'en convaincre. On prend un volume déterminé de chacun des deux liquides, on agite avec beaucoup d'eau pour séparer la benzine de l'acide acétique, et l'on dose celui-ci par un essai acidimétrique. On conclut la quantité de benzine par différence.

Voici le résultat de quelques essais faits dans ce sens :

					Acide acétique pour 100.
cc			cc		
10 ac. acétique / 15 benzine	donnent à 15°	en haut	20,1	renfermant	33,3
		en bas	4,9	»	62,8
10 ac. acétique / 10 benzine	donnent à 11°	en haut	9,9	»	33,6
		en bas	10,1	»	63,5
15 ac. acétique / 10 benzine	donnent à 11°	en haut	5	»	35
		en bas	20	»	62,5

La composition des deux liquides, supérieur et inférieur, reste donc à peu près constante, bien que la composition des mélanges initiaux soit très-différente et que les rapports de volume des deux couches qu'ils forment aient passé de 0,25 à 4, ou de 1 à 16. Les petites variations trouvées s'expliquent par les variations de la température de séparation qui, lorsqu'on s'adresse à des mélanges plus riches en acide acétique, peut devenir voisine de zéro.

Il n'est d'ailleurs pas nécessaire de recourir au froid pour obtenir la séparation, et l'état d'équilibre instable dans lequel se trouvent ces liqueurs peut être détruit par l'adjonction d'une troisième substance, d'eau par exemple, intervenant en proportions trop faibles pour modifier la composition des liquides ou les lois du partage, en proportions suffisantes pourtant pour changer le jeu des forces moléculaires.

Une seule goutte d'eau suffit à troubler un mélange de 10 centimètres cubes de benzine et de 10 centimètres cubes d'acide acétique. La sensibilité est encore plus grande si l'on augmente la proportion de benzine, et même, pour peu que l'acide acétique soit aqueux, la dissolution ne se fait plus. De l'acide cristallisant à 14 degrés donne toujours avec la benzine un mélange limpide. S'il cristallise seulement à 12 degrés, le mélange à volumes égaux reste trouble. On pourrait même trouver là un moyen de juger de la concen-

tration de l'acide acétique, à une limite où les réactifs ordinaires sont peu précis ou insuffisants.

Les deux couches qui se produisent sous l'action de l'eau obéissent aux mêmes lois que celles qu'on obtient par le froid. Voici les expériences qui le prouvent : les lettres S et I désignent les volumes des couches supérieure et inférieure.

BENZINE.	ACIDE acétique.	EAU.	RAPPORT $\frac{S}{I}$.	ACIDE ACÉTIQUE dans S.	dans I.
cc	cc	cc		pour 100.	pour 100.
100	50	1,5	42	31,2	68,6
100	66	1,8	5	35,9	60,9
100	100	2	1,25	35,6	63,1
100	150	2,7	0,28	30,8	68,5
100	250	3,3	0,05	32,5	71,9

Les variations de composition des deux couches sont ici plus grandes que tout à l'heure. Les lois du partage sont très-notablement modifiées pour les mélanges pauvres en acide acétique par la plus petite quantité d'eau ajoutée en sus du strict nécessaire, et, avec des volumes aussi faibles, il est difficile de s'arrêter à temps; à l'autre extrémité de l'échelle, la sensibilité est moins grande, mais il faut plus d'eau, et celle-ci finit par intervenir comme élément perturbateur. Néanmoins la constance est remarquable, pour des liquides où la quantité d'acide acétique a varié de 5 à 1, et le rapport des volumes des deux couches de 1 à 840.

Les phénomènes sont les mêmes avec l'acide et le pétrole, et l'on pourrait en citer bien d'autres exemples. Je n'ai pas poussé plus loin l'étude de ces mélanges binaires, en général assez peu maniables, et inférieurs de tous points à certains mélanges ternaires, qui, lorsqu'ils sont convenablement choisis, peuvent présenter, avec une

régularité et une sensibilité plus grandes, absolument les mêmes propriétés.

Lorsque trois liquides mélangés forment en se séparant trois couches, ou bien continuent à former trois couches, après agitation et dissolution mutuelles, on a, entre les proportions a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'' de chacun des liquides A, B, C dans les trois mélanges, et leurs proportions initiales p, p', p'', trois équations du premier degré à trois inconnues qui peuvent permettre de calculer l'état d'équilibre ; mais, si les trois liquides ne forment plus que deux couches de volumes n et n', les trois équations se réduisent aux formes suivantes :

$$an + a'n' = p \text{ pour le 1}^{\text{er}} \text{ liquide,}$$
$$bn + b'n' = p' \quad \text{» } 2^{\text{e}} \text{ »}$$
$$cn + c'n' = p'' \quad \text{» } 3^{\text{e}} \text{ »}$$

Ces équations, qui sont la traduction d'un phénomène physique, doivent donner pour n et n' des valeurs positives et plus petites que 1. Or il faut pour cela que les coefficients aa', bb', cc' obéissent à d'autres conditions que celles qu'expriment les équations fondamentales

$$a + b + c = 1, \quad a' + b' + c' = 1 \quad p + p' + p'' = 1.$$

Parmi ces conditions, celle que l'expérience montre le plus souvent réalisée est la suivante : $c = c' = p''$; la troisième équation devient alors une identité, et l'on retombe sur le cas où il n'y aurait que deux liquides.

Au point de vue physique, la condition qui précède revient à ceci : deux liquides insolubles ou peu solubles l'un dans l'autre, comme l'eau et l'alcool amylique, sont solubles individuellement dans un troisième liquide, l'alcool ordinaire, qui, lorsqu'ils sont mélangés tous trois, peut leur servir de trait d'union et faire du tout une masse homogène. Mais son action sous ce rapport a des limites, et si, au voisinage de ces limites, une cause de séparation

intervient, il se forme deux groupements nouveaux, d'eau et d'alcool amylique, maintenus encore en dissolution réciproque par l'alcool ordinaire qui, lui, ne prend pas part au phénomène de partage et conserve, avant et après, le même degré de concentration. On est donc encore, théoriquement, dans le cas de deux liquides, et cependant, pratiquement, s'il n'y avait pas d'alcool, le phénomène serait impossible à réaliser, à cause du peu de solubilité l'un dans l'autre de l'alcool amylique et de l'eau.

Prenons un exemple : 15 centimètres cubes d'alcool amylique, 40 centimètres cubes d'alcool ordinaire à 50 degrés, $12^{cc},9$ d'eau, donnent à 20 degrés un mélange homogène; mais l'édifice moléculaire ainsi obtenu est instable et peut être détruit par les causes les plus faibles.

Abaisse-t-on la température de $\frac{1}{10}$ de degré, le liquide se trouble et se sépare en deux couches, l'une de 28, l'autre de 40 centimètres cubes.

Ajoute-t-on au mélange limpide une goutte d'eau, la séparation se produit encore, et cela peut ne pas sembler surprenant; mais le résultat est le même si l'on ajoute une goutte d'alcool amylique. On peut dire que le liquide précipite à la fois par les deux réactifs, identiques pourtant à ceux qui y existent déjà.

Mais il y a plus : ajoute-t-on une trace d'une matière étrangère soluble, un petit cristal de sel marin par exemple, ou bien verse-t-on sur sa surface un peu de vapeur de chloroforme, le jeu des adhésions moléculaires est encore modifié, et le trouble et la séparation surviennent.

L'analogie est frappante avec les phénomènes curieux si bien étudiés par M. Stas, où l'on voit une liqueur limpide, bien que renfermant du sel marin et du nitrate d'argent, se troubler par l'addition de l'un quelconque de ces sels; mais, pour compléter la ressemblance, il faut montrer que le trouble survenant dans des mélanges divers d'eau, d'alcool ordinaire et d'alcool amylique donne naissance à

de nouveaux mélanges ayant toujours à peu près la même composition. Je dis à peu près, car il est évidemment impossible de demander à ces phénomènes, où sont en jeu des affinités si faibles, la même régularité de manifestation que dans les actions chimiques puissantes, se traduisant par le dépôt du chlorure d'argent; mais il n'est pas douteux que ces faits ne soient de même ordre.

L'analyse quantitative de ces mélanges ternaires présentait des difficultés que j'ai résolues par le procédé suivant.

Quand à un alcool de degré déterminé, possédant une certaine densité, évaluable à l'alcoomètre, et une certaine tension superficielle, mesurable au compte-gouttes, on ajoute des quantités de plus en plus grandes d'alcool amylique et qu'on s'arrange, par des additions convenables d'eau, de façon à maintenir constante dans tous les cas l'indication alcoométrique, on obtient des mélanges dont la tension superficielle décroît rapidement à mesure qu'augmente la proportion d'alcool amylique. Le nombre de gouttes que fournit chacun d'eux, quand on en fait écouler un volume déterminé dans un compte-gouttes convenable, est donc caractéristique de sa composition.

Je suis parti de l'alcool à 5 degrés, donnant 129 gouttes par 5 centimètres cubes dans une pipette compte-gouttes dans laquelle 5 centimètres cubes d'eau donnaient 100 gouttes. J'ai ajouté de l'alcool amylique et de l'eau, de façon à maintenir la même indication de l'alcoomètre, et en mesurant à chaque fois le nombre de gouttes, j'ai obtenu la table de correspondance suivante, bonne seulement pour la température de 20 degrés :

		Alcool ordinaire pour 100.	Alcool amylique pour 100.
129	gouttes correspondent à	5	0,00
137,5	» »	5	0,127
145	» »	5	0,253
153	» »	4,9	0,380
159	» »	4,9	0,507
173	» »	4,9	0,760
185	» »	4,8	1,014
197	» »	4,8	1,267
209	» »	4,6	1,520
221	» »	4,3	1,774
232	» »	3,9	2,028
244	» »	3,6	2,280
255	» »	3,2	2,534

Ce dernier chiffre correspond à peu près au maximum de solubilité de l'alcool amylique dans le mélange maintenu à 5 pour 100.

Cette table résout le problème. Étant donné, en effet, un mélange d'eau, d'alcool ordinaire et d'alcool amylique, on peut toujours, en y ajoutant de l'eau et au besoin des quantités connues d'alcool, l'amener à marquer 5 degrés à l'alcoomètre, à la température de 20 degrés. Dès lors, la mesure de son nombre de gouttes donnera sa composition. Il est utile et toujours facile de se tenir dans les derniers nombres du tableau : c'est là que la précision est la plus grande dans la mesure des deux alcools. Pour l'alcool amylique en particulier, la sensibilité est telle, que l'on peut en apprécier sûrement 0,02 pour 100 sur un volume de 5 centimètres cubes, c'est-à-dire environ 10 millimètres cubes. Cette proportion correspond à une augmentation d'une goutte, quantité dont l'instrument permet toujours de répondre.

Cela posé, voici les résultats de l'étude de mélanges,

en proportions diverses, d'eau, d'alcool et d'alcool amylique, à la température de 20 degrés. On produisait la séparation par l'addition d'un petit excès d'eau. Le tableau ne donne que la proportion pour 100 des deux alcools; l'eau s'en conclut par différence :

ALCOOL		EAU.	RAPPORT $\frac{S}{I}$.	ALCOOL AMYLIQUE		ALCOOL ORDINAIRE	
amylique.	ordinaire.			dans S.	dans I.	dans S.	dans I.
cc	cc	cc		pour 100.	pour 100.	pour 100.	pour 100.
100	100	125	5,8	33	14,8	30,6	33
100	110	152	2,5	33,8	15,6	30,3	30,9
100	133	220	0,67	30,6	15,2	29	29,2
100	150	260	0,40	31,0	14,4	29	29
100	166	292	0,18	33,0	14,8	"	"
100	200	400	0,11	35,0	12,0	26	28

On voit que l'alcool ordinaire se partage également entre les deux couches et que, sauf de petites variations, la composition de ces deux couches reste à peu près constante.

Elle doit rester aussi la même, si notre manière de concevoir le phénomène est exacte, lorsqu'on emploie un excès d'alcool amylique au lieu d'un excès d'eau, pour produire la séparation. C'est cette conclusion que vérifient les deux expériences suivantes, faites, la première à 20 degrés, la seconde à 21 degrés.

ALCOOL		EAU.	RAPPORT $\frac{S}{I}$.	ALCOOL AMYLIQUE	
amylique.	ordinaire.			dans S.	dans I.
cc	cc	cc		pour 100.	pour 100.
100	133	219	0,67	30,6	15,2
103	133	217,5	0,71	30,6	16,3

Enfin cet état d'équilibre est ici, comme pour les mé-

langes binaires, peu sensible aux variations de température. Voici, par exemple, l'étude d'un mélange de 3 parties d'alcool amylique pour 4 d'alcool ordinaire, auquel on a ajouté, à diverses températures, les quantités d'eau strictement nécessaires pour en amener la séparation en deux couches.

ALCOOL		EAU.	TEMPÉRATURE de séparation.	RAPPORT $\frac{S}{I}$.	ALCOOL AMYLIQUE	
amylique.	ordinaire.				dans S.	dans I.
cc	cc	cc	o		pour 100.	pour 100.
100	133	246	30	0,44	29,3	16,1
100	133	219	20	0,67	30,6	15,2
100	133	191	10	1,2	31,3	14,2
100	133	164	0	1,5	31,6	13,5
100	133	133	—14	1,8	34,4	10,3

La variation est régulière, mais lente, et, en somme, ce mélange ternaire obéit assez bien aux conditions de notre théorie.

Il n'est du reste pas le seul à donner les mêmes effets. En substituant, par exemple, l'alcool méthylique à l'alcool ordinaire, on obtient des ruptures d'équilibre tout aussi subites. On peut encore employer l'acide acétique, qui fournit même des mélanges plus faciles à étudier que les précédents. Un essai acidimétrique, fait comme nous l'avons dit plus haut, donne l'acide acétique. Quant à l'alcool amylique, on le sépare en distillant à peu près au $\frac{1}{4}$ la dissolution très-étendue d'eau qui a servi à doser l'acide, après l'avoir neutralisée. On le dose dans le produit de la distillation, non pas au moyen de l'alcoomètre, dont les indications ne sont pas assez précises, mais au moyen du compte-gouttes et par l'intermédiaire d'une table de correspondance qu'il est facile de construire, en se rapportant à ce qui a été dit plus haut.

Voici les résultats de l'étude de trois de ces mélanges

d'eau, d'alcool amylique et d'acide acétique. On remarquera que ce dernier, jouant le rôle de trait d'union entre les deux autres liquides, se partage, après la séparation, à peu près également entre les deux couches.

ALCOOL amylique.	ACIDE acétique.	EAU.	RAPPORT $\frac{S}{I}$.	ALCOOL AMYLIQUE dans S.	dans I.	ACIDE ACÉTIQUE dans S.	dans I.
cc	cc	cc		pour 100.	pour 100.	pour 100.	pour 100
100	66	95	4,3	40	14	25	26,9
100	100	174	0,61	38,2	15,8	25,2	26,8
100	140	288	0,12	41	14	26,0	26,8

Ce mélange obéit donc aux mêmes lois que ceux étudiés plus haut. Ils présentent tous ce caractère commun de se troubler et de se séparer par suite d'un abaissement convenable de la température; mais on peut en trouver qui produisent le même phénomène quand on les échauffe. Tels sont, d'ordinaire, ceux dans la composition desquels entre l'éther.

L'éther est, comme on sait, soluble dans l'alcool, et il n'est pas de chimiste qui n'ait eu à séparer ces deux substances, et n'ait employé, pour arriver à ce résultat, un lavage à l'eau. J'ai été surpris de ne trouver relatés nulle part les phénomènes curieux qu'il est facile d'observer avec quelques précautions, pendant ce lavage. Un mélange de 5 parties d'alcool à 86 degrés, de 10 parties d'éther du commerce et de 6 parties d'eau est, par exemple, parfaitement limpide et homogène. Ajoute-t-on $\frac{1}{400}$ d'eau en plus, il se trouble et se partage en deux couches presque égales, renfermant chacune de l'eau, de l'alcool et de l'éther. L'action est donc la même que pour les mélanges étudiés plus haut, et, comme pour eux, on peut, en variant les proportions initiales, avoir des couches dans des rapports de volume quelconques, et possédant toujours à peu près la même composition.

Mais ce mélange présente ce caractère particulier de se troubler quand on le chauffe. La rupture d'équilibre est toujours subite; une différence de $\frac{1}{10}$ de degré suffit à la produire. La distribution des couches est d'ailleurs la même que si la séparation était produite sous l'action de l'eau.

Le mélange ternaire d'acide acétique, d'éther et d'eau possède les mêmes propriétés. 10 centimètres cubes d'éther, 5 d'acide acétique et $6^{cc},7$ d'eau donnent, à $24^{o},8$, un liquide homogène qui se trouble si l'on y ajoute $0^{cc},05$ d'eau ou si l'on élève la température à 25 degrés. Et la cause intime du phénomène est encore la même que plus haut, ainsi qu'en témoignent les expériences suivantes, dans lesquelles je me suis contenté de vérifier que l'acide acétique existait encore en proportions égales, à peu près, dans le mélange initial et dans les deux couches qui se forment sous l'action d'un léger excès d'eau.

ÉTHER.	ACIDE acétique.	EAU.	RAPPORT $\frac{S}{I}$.	ACIDE ACÉTIQUE dans S.	ACIDE ACÉTIQUE dans I.
cc	cc	cc		pour 100.	pour 100.
100	36	50	1,9	19	19,6
100	40	60	1	19,5	20,5
100	44	72	0,65	20,4	20,4

On voit que tous ces phénomènes obéissent aux mêmes lois ; aussi n'en ai-je pas poussé plus loin l'étude. Ce n'est pas qu'il eût été difficile d'en trouver d'autres exemples : ils constituent le cas général, dans la séparation des liquides mélangés, et ont dû être rencontrés bien souvent, mais, ce semble, sans frapper suffisamment l'attention. On vient de voir quelle est leur importance au point de vue théorique. Il me reste à dire quelques mots des applications auxquelles ils peuvent donner lieu.

On comprend que les liquides qui précèdent peuvent servir de substance thermométrique très-sensible, puisqu'ils manifestent, par un phénomène aussi apparent que leur trouble et leur division en deux couches, les moindres variations survenant dans leur température. Ce sont, si l'on veut, des solutions sursaturées, donnant un dépôt abondant pour le plus léger refroidissement, mais sans les perturbations qui accompagnent les dépôts cristallins. Par contre, ces mélanges sont plus nets, et aussi réguliers dans leurs indications que des dissolutions salines cristallisant en présence d'un excès de sel. Leur préparation est, de plus, très-facile. On mélange, par exemple, à 20 centimètres cubes d'alcool amylique 25 centimètres cubes d'alcool à 50 degrés, et l'on ajoute de l'eau jusqu'à ce que se produise une légère opalescence du liquide. Si l'on a dépassé le terme, on revient sur ses pas au moyen d'une goutte d'alcool, qui fait disparaître le trouble produit. On a alors un liquide thermoscopique très-délicat, dont on peut rendre les indications encore plus apparentes en y introduisant une goutte d'encre rouge du commerce, qui colore la masse entière, mais qui, lorsqu'un très-léger refroidissement a eu lieu, et que le liquide se sépare en deux couches, se concentre dans la couche inférieure, laissant la supérieure presque incolore.

Il y a plus; la différence de température entre l'état limpide et l'état trouble est tellement faible, qu'il n'en résulte pas de changement sensible de densité dans les couches qui s'échauffent ou se refroidissent, et qu'elles restent en place. Ce liquide peut donc manifester ses variations locales de température. Par exemple, en faisant passer au travers du mélange trouble un faisceau cylindrique de rayons solaires, il se forme sur leur trajet une rondelle de liquide transparent. Ainsi encore, en enfonçant dans un liquide chaud un tube à essai cylindrique, et rempli de mélange trouble, on voit la chaleur extérieure pénétrer

peu à peu à l'intérieur de la masse, et l'axe du cylindre être occupé pendant longtemps par une colonne liquide trouble, et par conséquent encore froide.

Mais le meilleur emploi à faire de ces mélanges consiste à s'en servir pour construire des thermomètres à maxima et à minima. Celui qui est indiqué plus haut, et qui se compose de 20 centimètres cubes d'alcool amylique et de 25 d'alcool à 50 degrés, ne se trouble qu'à -15°, et l'on pourrait aller beaucoup plus bas en forçant la proportion d'alcool. En l'additionnant de 15 centimètres cubes d'eau, il se trouble à $+30^\circ$, et, dans ces limites, l'élévation de la température critique est à peu près proportionnelle à l'augmentation de la quantité d'eau. Rien n'est donc plus facile que de préparer un mélange restant limpide, tant qu'une certaine température n'est pas atteinte, se troublant lorsqu'elle est dépassée, et se séparant en deux couches que l'on peut rendre plus distinctes par l'emploi indiqué plus haut du carmin. Une fois isolées, ces deux couches, dont les densités sont à peu près comme 1,03 et 1, ne se mélangent plus. L'indication reste donc persistante jusqu'au moment où, la température s'étant relevée, on agite le tube pour le remettre en état de servir.

Ce sont là les conditions que doivent remplir les thermomètres à minima employés jusqu'ici. Ceux que je propose présentent l'inconvénient que chaque mélange ne peut indiquer qu'une seule température, et que, par conséquent, il faudra en avoir un grand nombre pour remplacer une échelle thermométrique un peu étendue, mais on peut les faire petits. 1 centimètre cube de liquide, ou même moins, suffit pour chacun d'eux, et, de quelque façon qu'on les arrange, le volume total du thermomètre peut être très-réduit. En revanche, on a un appareil peu fragile, qui ne craint ni les chocs, ni la pression, et qui pourrait être employé avec avantage pour les sondages thermométriques à la mer et dans les grandes profon-

deurs. Il pourra encore rendre des services toutes les fois qu'il s'agira moins d'avoir des indications très-précises que de contrôler la marche de la température, par exemple dans les serres, dans les magnaneries, où il faut toujours maintenir un certain degré de chaleur, ou bien encore dans les appartements. Pour tous ces usages, les thermomètres à minima ordinaires sont trop coûteux, trop fragiles, trop peu apparents dans leurs indications, et sont peu ou pas employés. On peut alors recourir avec avantage aux mélanges ci-dessus. Les limites de température à apprécier étant assez voisines, on n'a pas à multiplier le nombre des tubes. La précision n'étant plus très-nécessaire, on peut échelonner les mélanges par intervalles de 1 degré, ou même de 2. J'ai construit ainsi des thermomètres dans lesquels dix tubes rangés sur une ou deux planchettes me donnent la série des températures comprises entre 20 degrés et zéro, et constituent une sorte de tableau dont la lecture à distance est on ne peut plus facile.

Je n'ai pas besoin de dire que l'on peut construire des thermomètres à maxima, basés sur le même principe et fonctionnant de même, par l'emploi des mélanges d'alcool et d'éther étudiés plus haut, et qui jouissent de la propriété de se troubler par l'élévation de la température. La netteté de leurs indications est aussi grande que pour les thermomètres à minima. Il est avantageux encore de rendre plus distinctes les deux couches qui se forment, par l'emploi d'une matière colorante qui se concentre dans l'une d'elles. Celle qui convient le mieux est l'encre bleue du commerce qui, après séparation, reste dans la couche aqueuse, c'est-à-dire dans la couche inférieure, et laisse la partie supérieure presque incolore.

Tous ces appareils sont précis et commodes, et, après en avoir suivi la marche pendant plusieurs mois, je n'hésite pas à en recommander l'emploi.

CONTRIBUTIONS A L'ÉTUDE DES BACTÉRIES;

Par M. J.-B. SCHNETZLER.

Depuis quelques années, on a beaucoup parlé et écrit sur les petits organismes connus sous le nom de *bactéries*. En 1830, Ehrenberg établit le genre *Bacterium* avec des organismes faisant partie de ses *Infusoria polygastrica anentera*. Dujardin, dans son *Histoire naturelle des Zoophytes* (1841), place également les bactéries dans le règne animal « comme une famille à part dont on ne voit guère le rapport avec les autres familles ». Le professeur Ferd. Cohn, de Breslau, auquel nous devons des études très-approfondies sur les organismes qui nous occupent, les regarde comme des végétaux (1854), et Nägeli les place à côté des champignons, dans un groupe à part, sous le nom de *Schizomycetes,* que de Barry range dans le voisinage des Oscillariées.

On comprend fort bien les divergences d'opinions sur la nature, la structure et le développement des bactéries, en se rappelant qu'elles se trouvent à la limite de la vision microscopique atteinte aujourd'hui à l'aide des meilleurs instruments. Cohn établit six genres dans le groupe des Schizomycètes de Nägeli : 1° *Micrococcus,* globules sphériques et ovoïdes ; 2° *Bàcterium,* bâtonnets courts, cylindriques ou légèrement courbés ; 3° *Baccillus*, bâtonnets allongés, formant quelquefois des filaments droits ; 4° *Vibrio,* corpuscules allongés, arrondis, ondulés ou tournés en courtes spirales ; 5° *Spirillum,* corps allongé en spirale roide, terminée en minces filaments ; 6° *Spirochote*, longues spirales flexibles.

Dans les observations suivantes, il ne sera question que des deux premiers genres de Cohn.

L'organisation des bactéries présente une simplicité

extraordinaire. Ce sont des globules ou des baguettes de protoplosma dans une enveloppe résistant aux alcalis. Les mouvements qu'on observe chez ces petits organismes sont dus à des forces qui deviennent actives dans leur protoplasma.

La reproduction se fait par fissiparité, c'est-à-dire par division transversale de la cellule primitive qui forme ces organismes.

On comprend facilement que ces organismes infiniment petits et se multipliant avec une grande rapidité se trouvent à peu près partout. L'air et l'eau renferment presque toujours des germes de bactéries.

En 1863, l'attention fut attirée sur les bactéries par les observations de Davaine qui les avait trouvées dans le sang des animaux frappés de la maladie connue sous le nom de *sang de rate*. Le sang de ces animaux, injecté dans celui d'animaux sains, leur transmettait la même maladie; les bactéries s'étaient reproduites en grand nombre.

Dans la diphtérite on trouve des bactéries globuleuses (*Kugelbacterien*) : ce qui explique la facile transmission de cette maladie, dont la guérison s'opère quelquefois par les reins qui éliminent les bactéries (Cohn).

On s'est naturellement demandé si les bactéries étaient dans ces maladies la cause ou l'effet, question qui n'est pas encore suffisamment éclaircie.

Quant à l'origine des bactéries, les partisans de la génération spontanée les font naître de toute pièce des matières azotées en décomposition. W. Thompson admet la possibilité de leur origine cosmique dans les poussières météoriques (réunion de l'Association britannique à Édimbourg, 1871). Le Dr Polotelnow les fait dériver du *Penicillium glaucum* (1869) (1).

---

(1) M. Nuesch a observé la formation de bactéries dans l'intérieur de cellules de concombre; il croit qu'elles proviennent du contenu de la cellule. (*Die Nekrobiose*, etc., von Dr Nuesch.)

I. *Matières dans lesquelles j'ai observé des bactéries.* — Au printemps de 1875, j'observais sous le microscope le dépôt d'un blanc jaunâtre provenant d'une eau sulfureuse des mines de Bex. Ce dépôt renfermait, outre une Oscillariée décrite sous le nom de *Sulfuraire* (*Beggiatoa nivea*), une grande quantité de bactéries qui se meuvent et qui vivent dans une eau tenant en dissolution de l'hydrogène sulfuré. Béchamp (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. LXXVI, p. 1484) regarde l'Oscillariée en question comme un nicrozyma moniliforme qui se désagrége en bactéries et en corpuscules semblables à ceux de Cornalia. Je n'ai jamais pu observer cette transformation. J'ai observé ces mêmes bactéries dans un dépôt ferrugineux provenant également des mines de Bex.

Certaines eaux de Lausanne sont réputées contribuer à la production du typhus qui règne souvent dans quelques quartiers. En examinant le résidu provenant de la concentration d'une dizaine de litres de cette eau, on y trouve une quantité très-considérable de bactéries. J'ai trouvé ces mêmes organismes dans du lait de vache dont l'usage paraissait avoir produit le typhus chez plusieurs enfants d'une même famille.

Du limon pris à 40 mètres et plus de profondeur dans le lac Léman renfermait de nombreuses bactéries. Il y a quelques années que les Perches du lac Léman mouraient par milliers ; on attribuait cette mortalité d'abord à un ver parasite qui se trouvait souvent dans le foie de ces poissons. Le sang de toutes les Perches mortes que j'ai examinées m'a fait voir de nombreuses bactéries. Ce fait a été plus tard confirmé par MM. Forel et du Plessis.

Pendant une phase de la maladie de la muqueuse nasale, connue sous le nom de *coryza*, il se sécrète un liquide aqueux légèrement opalin. Ce liquide, examiné tout frais avec un grossissement de 750, système d'immersion de Hartnack, m'a fait voir des bactéries en grand nombre et

se mouvant fort vivement. En laissant évaporer sur le porte-objet une goutte de ce liquide, on obtient une cristallisation arborescente de sel ammoniac qui ne gêne en rien la vie des bactéries [1]. Eberth a trouvé ces mêmes organismes dans la sueur.

De l'urine exposée pendant quelques jours à l'air renferme une grande quantité de bactéries en forme de baguettes et de globules. A un moment donné, l'urine renferme des bactéries sans champignons ni algues.

Lorsqu'on examine de l'urine qui, par une température de 10 degrés C., est restée exposée à l'air pendant vingt-quatre heures et qui ne présente encore aucune trace de putréfaction, on y trouve déjà de nombreuses bactéries. Ce fait a un certain intérêt, car il prouve que la présence des bactéries précède ici la putréfaction.

II. *Résistance que présentent les bactéries à différentes substances antiseptiques.* — Une solution concentrée de borax, qui tue rapidement des infusoires, des spores d'algues, des spores de *Penicillium,* de *Mucor,* etc., n'empêche pas les bactéries de se mouvoir pendant plusieurs jours. Cependant, lorsqu'on dissout du borax dans de l'urine fraîche qu'on laisse exposée à l'air, ce liquide, si facilement putrescible, reste limpide sans répandre l'odeur qui caractérise la putréfaction. Les bactéries qui y tombent de l'air ne se multiplient pas et se trouvent au fond du liquide avec l'excès de borax et du mucus coagulé.

Lorsqu'on ajoute 2 pour 100 de phénol à de l'urine de vingt-quatre heures qui renferme des bactéries en mouvement, celles-ci ne sont pas tuées; mais elles ne se multiplient pas, et l'urine n'entre pas en putréfaction.

L'acide salicylique produit le même effet, tandis que l'acide borique agit plus faiblement.

---

[1] La présence des bactéries dans le liquide du coryza explique la transmission de cette maladie.

Le mouvement des bactéries continue même dans une goutte d'urine à laquelle on ajoute de la teinture alcoolique d'iode.

Dans l'alcool du commerce tout mouvement cesse. Des bactéries desséchées pendant quinze jours ressuscitent lorsqu'on les plonge dans de l'eau.

Dans les mouvements dont nous parlons ici, il ne faut pas confondre de simples mouvements moléculaires avec le mouvement de translation des bactéries; mais, lorsqu'on voit ces dernières se mouvoir encore en présence de la teinture d'iode, on se demande si ce mouvement est réellement une manifestation de la vie. Quoi qu'il en soit, nous voyons que les bactéries sont probablement les organismes les plus difficiles à tuer. La diffusion produite par l'influence du milieu ambiant doit être entravée par leur enveloppe.

III. *Expériences faites sur des grenouilles.* — 5 centimètres cubes de l'eau sulfureuse déjà mentionnée, contenant un grand nombre de bactéries, furent injectés sous la peau du dos d'une Grenouille. Celle-ci ne souffre aucunement de cette opération, et elle continue à vivre.

La même Grenouille reçoit au bout de huit jours 5 centimètres cubes d'urine exposée à l'air pendant quatre jours et renfermant de nombreuses bactéries. Au bout de deux jours cette Grenouille ne nage plus; lorsqu'on la pince, elle ne montre que des mouvements réflexes; puis elle se décolore et meurt. Le sang extrait des différentes parties de son corps est gorgé de bactéries qui nagent vivement : ce sont des bactéries globuleuses et en baguettes comme celles de l'urine injectée. Les globules sanguins sont granuleux et plus ou moins déformés. Le plasma contient des paquets de bactéries entourés d'une matière gélatineuse. Le sang du cœur renferme surtout des bactéries en baguettes. Le cœur a cessé ses battements, mais les cellules de la muqueuse buccale présentent un vif mouve-

ment ciliaire qui continue pendant plusieurs heures après la mort.

Pour examiner l'influence du milieu dans lequel se trouvent les bactéries, on injecte à une autre Grenouille 5 centimètres cubes d'urine de vingt-quatre heures qui renferme des bactéries, mais qui ne présente pas encore les symptômes de la putréfaction. Trois jours après, cette Grenouille est encore en vie. Le sang tiré de sa jambe renferme des bactéries, mais en moins grand nombre que dans le cas précédent. Cette Grenouille meurt au bout de quatre jours.

Une troisième Grenouille reçoit par injection sous-cutanée 5 centimètres cubes d'urine fraîche d'une température de 30 degrés. Elle meurt une demi-heure après l'opération et présente pendant deux jours une rigidité cadavérique frappante. Il faut ici ajouter que la Grenouille en question était affaiblie par un jeûne prolongé.

En examinant les bactéries du sang des Grenouilles mortes à la suite de l'injection de l'urine de quatre jours et de vingt-quatre heures, je n'ai pas pu constater de différences entre celles du sang et celles du liquide injecté : c'étaient les mêmes que j'avais trouvées dans l'eau sulfureuse. Cependant ces dernières n'ont pas produit la mort, tandis que les bactéries de l'urine se sont d'autant plus fortement multipliées que le liquide qui les renfermait se trouvait dans un état de décomposition plus avancé. L'animal a vécu deux fois plus longtemps avec les bactéries de l'urine de vingt-quatre heures qu'avec celles de l'urine de quatre jours. La mort rapide de la troisième Grenouille était due probablement à un changement brusque de température. L'action exercée sur l'organisme par les bactéries paraît donc beaucoup dépendre du liquide par lequel elles y parviennent, de même que de celui dans lequel elles arrivent. Les bactéries injectées avec de l'eau sulfureuse ne se sont guère multipliées dans le sang d'une Grenouille et n'ont pas produit la mort, tandis que celles nageant dans

l'urine qui commençait à se putréfier se sont multipliées très-fortement et ont produit la mort.

Nous avons dans l'eau et dans l'air des millions de bactéries; nous les trouvons en grand nombre dans le mucus buccal, dans le liquide sécrété pendant le coryza, dans la sueur, etc., sans que leur présence produise des phénomènes morbides bien graves; mais, lorsque ces mêmes bactéries arrivent dans le sang par de l'eau qui contient des matières organiques azotées qui se décomposent facilement, qu'elles tombent dans une plaie où les matières azotées du sang favorisent leur reproduction, elles se multiplient rapidement, surtout sous l'influence de la chaleur; elles réagissent en se nourrissant et en se multipliant sur la matière ambiante, dont elles hâtent la métamorphose, souvent au détriment de la vie de l'organisme dont cette matière fait partie.

DE LA PUTRÉFACTION PRODUITE PAR LES BACTÉRIES EN PRÉSENCE DES NITRATES ALCALINS;

Par M. MEUSEL.

On a admis jusqu'ici que la présence des nitrites dans certaines eaux naturelles est due à une oxydation de l'ammoniaque. J'ai rencontré récemment une eau qui, bien que fraîche, ne présentait pas trace d'ammoniaque ni même de nitrites, et qui, après quelque temps, manifestait la présence des nitrites. Comme elle ne contenait, à l'état frais, aucune autre combinaison azotée que l'acide nitrique, je ne pus attribuer la présence des nitrites qu'à une réduction de l'acide nitrique lui-même. Cette réduction était produite par les animalcules connus sous le nom de *bactéries,* que je pus observer au microscope : aussi la réduction cessa-t-elle dès que j'ajoutai à cette eau de l'acide phénique, salicilique ou benzoïque, de l'alun ou

même du sel de cuisine en solution concentrée. Pour vérifier le fait, j'eus recours aux expériences suivantes :

Je pris d'abord de l'eau pure qui ne contenait que quelques bactéries, et j'y ajoutai des nitrates alcalins : je n'observai point de réduction. J'ajoutai alors différents corps organiques, comme de l'acide oxalique, citrique, tartrique, etc.; la réduction fut si lente, qu'elle n'était presque pas manifeste. Le phénomène fut tout autre lorsque, au lieu de combinaisons acides, j'introduisis des corps organiques du groupe des hydrates de carbone, tels que la matière amylacée, la cellulose, les sucres, etc. La présence de différentes espèces de sucre produisit surtout une réduction rapide : cette réduction cessa dès que j'ajoutai de l'acide phénique, de l'acide salicilique, etc.

De l'eau récemment distillée, mêlée avec du sucre et des nitrates alcalins, puis chauffée dans un ballon dont le col fut fermé à la lampe pendant l'ébullition, n'offrit aucune réduction, même après des semaines entières : il y avait absence de bactéries.

Je crois pouvoir formuler les conclusions suivantes :

1° La présence des nitrites dans l'eau ordinaire est due à la présence des bactéries, lorsque cette eau contient des nitrates et des corps organiques, principalement du sucre, une matière amylacée, de la cellulose, etc.

2° Les bactéries sont les agents de transmission de l'oxygène, même lorsqu'il est engagé dans une combinaison chimique : c'est probablement à cause de la consommation d'oxygène qu'ils effectuent que ces animalcules sont si dangereux pour l'homme.

3° Les nitrates sont utiles comme engrais, non-seulement par l'azote qu'ils contiennent, mais aussi par l'oxygène à l'aide duquel les bactéries détruisent la cellulose.

4° Il y a là sans doute aussi l'indication d'un nouveau point de vue auquel on peut envisager l'étude de la putréfaction des végétaux.

LE NITRATE DE SOUDE DANS L'AMÉRIQUE DU SUD;

PAR M. VICTOR L'OLIVIER,
Ingénieur des Manufactures nationales.

Situation topographique des gisements.

Dès 1821, M. Mariano de Rivero faisait connaître en Europe le nitrate de soude naturel du Pérou, que traitait son compatriote D. Pedro Fuente, dans la province de la Conception, au Chili. Cette industrie se développait peu à peu, mais ce ne fut réellement qu'en 1831 que le nitrate de soude ou *salitre* rencontra en Europe des acheteurs qui le payèrent à sa juste valeur et que son importation donna lieu à un commerce dont l'importance augmente chaque jour. Pendant longtemps les gisements de la province de Tarapaca furent seuls connus et exploités.

Ce territoire péruvien, qui s'étend du 19e au 21e degré 30 minutes de latitude sud, et du 68e au 70e degré de longitude occidentale, est limité, au nord, par la province d'Arica, à l'ouest par l'océan Pacifique; enfin, à l'est et au sud, par la République de Bolivie.

Le nitrate de soude, ou *caliche*, s'y rencontre en amas irréguliers et isolés, alternant avec des dépôts de sel commun et de borate de chaux, dans toute l'étendue de la pampa aride qui, du nord au sud de cette province, longe le littoral, à une altitude moyenne de 1 000 mètres au-dessus de l'Océan.

Le développement énorme qu'a pris, dans ces dernières années, l'industrie des salpêtres dans cette province, engagea à explorer le désert d'Atacama, où des conditions topographiques et géologiques analogues faisaient pressentir l'existence d'autres gisements.

Ces recherches furent bientôt couronnées de succès.

Au sud de la Bolivie, on reconnut, sous le tropique, des gisements à Salinas, et au nord, dans le bassin du Loa, ceux du Toco, qui dépassaient en richesse et en abondance les gisements de Tarapaca.

Les régions du Pérou et de la Bolivie où se rencontrent les *calicheras* sont de véritables déserts, sans vie et sans végétation, qui ont cependant un aspect caractéristique qui les distingue de ces mers de sable auxquelles nous ont habitués les déserts africains.

Ces pampas, rarement accidentées, recouvertes de cailloux plus ou moins volumineux, présentent, en effet, une teinte uniforme et noirâtre, d'où le nom de *pampas negras* que leur donnèrent les indigènes.

Ces hauts plateaux, qui séparent du littoral l'intérieur du territoire, ne communiquent avec l'Océan que par de rares défilés ou *quebradas;* ceux d'Antofagasta, de Cobija et de Tocopilla méritent seuls d'être signalés.

Des routes frayées, peu nombreuses, s'en détachent dans diverses directions et sont incessamment parcourues par les voyageurs et les convois qui se rendent de l'intérieur aux ports du Pacifique.

Depuis quelques années, l'exploitation des riches gisements miniers que renferment ces déserts donne à certaines parties de ces contrées une vie toute nouvelle, que favorise la salubrité du climat; les épidémies y sont peu fréquentes et les fièvres peu répandues. Je ne puis attribuer cette exception qu'à la grande sécheresse de l'atmosphère, car les brusques variations de température que j'y ai observées auraient dans nos contrées les plus funestes conséquences.

En mai et juin derniers, j'ai constaté, à plusieurs reprises, dans le désert d'Atacama, des variations diurnes de plus de 50 degrés C.; mon thermomètre, qui descendait, au lever du soleil, à 4 et 5 degrés au-dessous de

zéro, dépassa plusieurs fois, en effet, 45 degrés dans l'après-midi.

Les gisements de caliche de Tarapaca et les filons argentifères de Caracolès y motivèrent la création de plusieurs centres qui acquirent, en peu de temps, une grande importance.

Sur des terrains stériles et sans ressources, vinrent se grouper des milliers d'individus, tandis que, sur le littoral, se créaient des ports nouveaux pour assurer leurs communications avec l'étranger.

L'organisation des transports, des vivres, des outils et des machines que nécessitaient tous ces travaux fait aujourd'hui l'admiration de ceux qui l'étudient.

Ces gisements, distants les uns des autres, et séparés par des ramifications des Andes, souvent fort accidentées, appartiennent tous, cependant, à une seule et même formation.

Aussi, tout en signalant la différence que j'ai pu constater entre eux pendant les quelques mois que je viens de consacrer à leur étude, je prendrai comme types ceux du Toco, que j'ai été à même d'examiner plus spécialement.

Origine et formation des calicheras.

Quelle peut être la source première de ces immenses amas de nitrate, accumulés dans la province de Tarapaca et le désert d'Atacama? Beaucoup de théories, pour la plupart invraisemblables, ont été successivement exposées, et il me paraît impossible, dans l'état actuel de la Science, de résoudre, d'une manière satisfaisante et logique, cette question si intéressante.

Toutefois, l'aspect de ces gisements salins et leurs dispositions relatives autorisent, je pense, à en attribuer l'origine à l'évaporation de grandes masses d'eau salée,

qu'y formèrent des lacs plus ou moins étendus, après le premier soulèvement du plateau qu'ils occupent.

Par évaporation libre, se déposèrent bientôt des couches complexes à base de nitrate de soude, qui formèrent le caliche actuel. Pendant ce dépôt, les eaux s'appauvrirent peu à peu en nitrate, tandis qu'il se formait des croûtes salines riches en chlorure de sodium, qui restaient en suspension dans le liquide.

A cette période succéda un nouveau mouvement souterrain qui, modifiant les ondulations du sol, desséchait ces lacs et séparait les eaux mères des dépôts déjà formés.

Les croûtes salines qu'elles entraînèrent avec elles s'accumulèrent alors au moindre obstacle qu'elles rencontraient, en formant des *salares* inégaux, boursouflés et peu résistants, qui ressemblent aujourd'hui aux glaçons amoncelés que nous remarquons chaque année pendant le dégel de nos cours d'eau.

Enfin, les eaux mères qui les entraînèrent, retenues elles-mêmes dans d'autres dépressions, s'y évaporèrent en donnant naissance à d'autres salares compactes, unis et résistants, d'une composition analogue, quoique plus riches en chlorure de sodium.

Le mouvement géologique qui sépare la formation des calicheras de celle des salares fut peu important, mais il est amplement démontré qu'il eut lieu postérieurement à la formation des calicheras.

En effet, à peu de distance au sud du Toco, à quelques lieues à l'est de Quillagua, j'ai rencontré une série de mamelons où le caliche se trouve soulevé à un niveau supérieur à la formation générale.

Les dénudations subséquentes y pratiquèrent de véritables grottes très-curieuses à visiter.

Postérieurement encore, descendirent des Andes des eaux qui recouvrirent d'alluvions d'épaisseur variable ces premiers dépôts. Sauf quelques ravins qu'elles creusèrent,

on ne remarque généralement que des dénudations peu importantes, où se rencontre aujourd'hui un limon peu épais (*caranza*) que l'on utilise sur les lieux à la confection d'un excellent mortier, en le mélangeant à la chaux grasse.

Partout où ces alluvions atteignirent les dépôts salins, elles s'en saturèrent et acquirent une dureté exceptionnelle.

Telle est, je pense, l'origine de la *costra* qui recouvre en quantité variable tous les gisements de caliche de la contrée.

La recherche des gisements de nitrate ne nécessite point de sondages, car ils se distinguent immédiatement à leur aspect particulier.

Le terrain de ces pampas est, en effet, généralement recouvert de phonolithes, souvent volumineux, à bords arrondis, qui font au contraire défaut sur l'étendue des calicheras, où l'on ne rencontre que des pierres de petites dimensions, qui leur donnent, par leur juxtaposition, une teinte uniforme caractéristique.

Ces phonolithes furent entraînés des Andes, antérieurement aux mouvements qui marquèrent la formation des calicheras, car leur nombre et leur volume augmentent avec l'altitude des soulèvements qui les mirent à l'abri d'entraînements subséquents ; engagés par leur pointe dans le sol, ils forment sur les flancs de certaines collines une barrière presque infranchissable.

Les salares et les dépôts de borate.

A l'ouest des calicheras, les salares, beaucoup plus étendus, s'enrichissent progressivement, et peuvent quelquefois être comparés, par leur importance et leur caractère, à nos amas de sel gemme européens. Celui de Calate, situé près de l'embouchure du Loa, est remarquable par sa blan-

cheur et sa pureté exceptionnelles. Malheureusement ces magnifiques gisements n'ont aucune valeur industrielle dans ces contrées peu habitées, où la métallurgie et l'industrie chimique ne leur ont point encore créé ces débouchés importants dont jouit ce produit en Europe.

A l'est des calicheras, et généralement dans les parties les plus élevées de cette région, se rencontrent les gisements souvent si importants de borate de chaux et de boronatrocalcite. Leur formation est certainement antérieure à celle des calicheras; car partout où les dépôts étaient juxtaposés, le caliche y était superposé aux rognons de boronatrocalcite, et les collines isolées où j'ai pu constater la présence du borate au milieu des calicheras m'offrirent des indications incontestables de plusieurs soulèvements et déformations successifs.

Ces dépôts de borate étant exploités depuis quelques années, je donnerai plus loin un aperçu de cette industrie nouvelle.

De la composition des calicheras.

Dans les divers centres salpétriers du Pérou et de la Bolivie, le caliche se présente toujours sous forme d'amas irréguliers; quoique généralement leur étendue soit restreinte, quelques-uns atteignent exceptionnellement plusieurs hectares.

Quant à la puissance de la costra qui recouvre le caliche, ses variations sont considérables. Dans les établissements de la province de Tarapaca, l'épaisseur de la costra dépasse souvent 1 mètre et $1^{m},50$; tandis que dans les gisements boliviens du Loa l'épaisseur, qui ne dépasse pas $0^{m},40$ en moyenne, s'abaisse quelquefois à $0^{m},05$ et $0^{m},10$. Ces différences d'ailleurs ne sont pas compensées par la puissance du caliche, généralement bien supérieure en Bolivie qu'au Pérou; je reviendrai sur ce sujet très-important au point de vue de l'exploitation.

Le caliche et la costra qui le recouvre sont très-résistants, et rarement on peut en entreprendre l'extraction sans recourir à l'emploi de la poudre.

On a reconnu diverses variétés de caliche, que l'on rencontre quelquefois réunies dans un même amas. Les différences physiques qui les caractérisent peuvent servir à en déterminer exactement la teneur; il faut toutefois n'accorder qu'une confiance relative à cette détermination.

On peut diviser les caliches en cinq grandes classes :

1° Caliche terreux cristallisé, très-abondant au Pérou; il titre de 20 à 30 pour 100.

2° Caliche terreux compacte, fortement coloré et titrant de 40 à 45 pour 100.

3° Caliche jaune (*azufrado*), ordinairement riche en nitrate et fortement coloré en jaune par les iodates alcalins.

4° Caliche blanc compacte, titrant de 60 à 65 pour 100.

5° Enfin le caliche blanc cristallisé, composé de nitrate presque pur.

Cette dernière variété se rencontre dans quelques calicheras, mais ordinairement en petite quantité. Outre un peu de matières terreuses, ces diverses variétés de caliche renferment toutes, en proportions variables, du chlorure de sodium, du sulfate et du carbonate de soude, des sels de potasse, quelquefois du chlorure de calcium et plus rarement du borate de soude.

Quelques analyses suffiront pour indiquer les proportions ordinaires de ces éléments; l'essai de trois échantillons du bassin du Loa m'a donné les résultats suivants pour 100 parties :

	I.	II.	III.
Nitrate de soude.........	51,50	49,05	18,60
Sulfate de soude........	8,99	9,02	16,60
Chlorure de sodium......	21,08	28,95	33,80
» potassium....	8,55	4,57	2,44
» magnésium...	0,43	1,25	1,62

	I.	II.	III.
Carbonate de chaux.......	0,12	0,15	0,09
Silice et oxyde de fer......	0,90	2,80	3,00
Iodure de potassium......	»	traces.	»
Matières insolubles.......	6,00	3,18	20,10

L'échantillon III est en réalité de la costra, qui, au Toco, atteint en beaucoup d'endroits une teneur suffisante en nitrate de soude pour être classée comme caliche de qualité inférieure.

La nature du caliche influe énormément sur les facilités de son traitement. Les caliches fortement colorés, d'un aspect cristallin, tels que les nos 1 et 3, se dissolvent en effet avec une grande facilité; tandis que les caliches compactes, et surtout ceux d'une teneur élevée en chlorure de sodium, exigent un temps plus long et sont d'une exploitation plus coûteuse.

Dans les grandes exploitations qui travaillent nécessairement chaque jour des caliches extraits en des points différents de leur concession, les approvisionnements ont cependant une composition moyenne à peu près constante. Aussi ces différences étaient-elles bien autrement importantes quand on opérait exclusivement avec les *paradas*, où les quantités mises en œuvre étaient très-restreintes.

Exploitation des calicheras.

Les principales exploitations de caliche sont encore celles de la province de Tarapaca, au Pérou; les ports d'Iquique et de Patillos assurent leurs communications avec l'étranger.

En Bolivie, les gisements de Salinas et del Carmen, que dessert Antofagasta (Chimba), furent l'objet de tentatives plus ou moins importantes.

L'exploitation des gisements du bassin du Loa, connus seulement depuis quelques années, est actuellement à l'é-

tude; ils deviendront certainement, dans un avenir peu éloigné, le principal marché américain, par leur richesse et leur situation exceptionnelles.

Organisation du travail.

La situation des calicheras, au milieu de pampas arides et sans ressources, a nécessité un système tout à fait nouveau d'administration. Le recrutement des ouvriers, leur mode d'approvisionnement, ainsi que les moyens de transport adoptés, sont autant de questions intéressantes que je crois devoir exposer avec quelques détails.

Ces renseignements, d'ailleurs, s'appliquent également aux exploitations minières de toute nature, qui se sont développées depuis une vingtaine d'années en Bolivie et au Chili.

Main-d'œuvre.

En Bolivie comme au Pérou, les ouvriers spéciaux, mécaniciens, charpentiers, etc., etc., sont ordinairement anglais; ils sont payés au mois, et leur salaire est très-élevé.

Les mineurs (*barreteros*) et les ouvriers de toute nature employés dans les usines sont, au Pérou, des Indiens, des coolies chinois et des Italiens fournis par les compagnies d'émigration; ce dernier mode de recrutement a donné des résultats fort peu satisfaisants.

Dans tout le littoral bolivien, les ouvriers sont en grande partie Chiliens; leur dureté à la fatigue, leur sobriété et leur douceur méritent d'être signalées. La police des usines y est très-facile; les rixes sont fort rares et sont ordinairement provoquées par les ouvriers étrangers.

Tous ces ouvriers sont engagés pour une période (*temporada*) de trois, quatre ou six mois, suivant la nature des travaux; ils reçoivent un salaire journalier, mais ce n'est qu'à l'expiration de leur engagement qu'on leur règle

leur solde en argent, déduction faite de la valeur de leurs achats. En cas d'abandon de leur travail, ce solde revient de droit à la compagnie.

Les salaires sont très-élevés; mais ils sont plutôt fictifs que réels, si l'on tient compte des bénéfices énormes que l'on prélève sur la vente des objets de consommation et d'habillement, dont les ouvriers doivent se fournir aux magasins de l'établissement où ils travaillent.

Quelques travaux spéciaux sont donnés à la tâche, soit à des brigades par contrats collectifs, comme il est d'usage dans nos principales houillères, soit à des entrepreneurs (*piquenes*) qui recrutent leur personnel et travaillent à forfait; toutefois, dans les deux cas, tous les achats doivent être faits à la compagnie.

Approvisionnement des ouvriers.

Quand on crée des usines, sur ces gisements toujours éloignés des centres habités, le premier soin est d'assurer l'existence du nombreux personnel nécessaire à leur exploitation; l'eau, le combustible, les vivres, tout en un mot doit y être apporté le plus souvent de l'étranger. Pour satisfaire à tous ces besoins, les compagnies ont ouvert en Bolivie, comme au Chili, des magasins où l'ouvrier achète tout ce que nécessite son alimentation et de véritables bazars où se trouvent accumulés, à côté des vêtements et des chaussures, les objets de luxe les plus divers : modes, bijouterie, parfumerie, etc., etc. Chaque ouvrier y a un compte courant où sont inscrits ses achats que l'on transcrit au fur et à mesure sur un carnet qu'il conserve par-devers lui. Cette mise de fonds, souvent considérable, est très-productive; quelques exploitations y trouvent leur unique bénéfice, et l'on pourrait en dire, contrairement aux principes admis, que le travail y est d'autant plus rémunérateur que l'on peut y occuper plus d'ouvriers.

Transports.

Le transport des approvisionnements, du matériel et du combustible aux usines et celui des produits fabriqués aux ports d'embarquement nécessitent une organisation méthodique et une surveillance incessante, pour que l'on ne soit pas arrêté dans l'exploitation.

Le mode le plus ordinairement employé est le transport à dos de mulets; des transports sur essieux ou par voies ferrées leur ont été quelquefois substitués, mais généralement le premier système doit encore être préféré.

Les mulets, d'origine argentine, sont conduits d'abord au Chili, où on les habitue peu à peu à la fatigue; amenés de là en Bolivie et au Pérou, ils ne tardent pas à supporter facilement les privations de toute nature et les variations de température que le climat comporte.

Pendant de longues années, plus de 20 000 de ces mules étaient journellement occupées, au Pérou, au service des *salitreras*. L'ouverture de voies ferrées a diminué aujourd'hui l'importance de ce service.

Comme en Espagne, le chargement ordinaire d'une mule est de 3 quintaux (138 kilogrammes).

Après la découverte de Caracolès, se constitua à Tocopilla, sous le nom de *Compañia comercial*, une entreprise d'approvisionnements de ce nouveau centre minier.

Profitant de la *quebrada* qui aboutit à ce port, elle fit ses transports au moyen de voitures attelées de quatre mules; les convois, composés de vingt voitures, sont commandés militairement par des *capataz*. Les voitures portent ordinairement 25 quintaux (1150 kilogrammes); au retour, cette charge peut être doublée; ils accomplissent le trajet, aller et retour, en sept jours.

La régularité et la perfection de ce service font honneur aux administrateurs qui le dirigent.

Divers essais de voies ferrées ont été tentés; mais jusqu'à présent leurs résultats sont très-peu satisfaisants.

Le passage des crêtes qui séparent l'Océan du haut plateau nécessita l'adoption de fortes rampes et de courbes de petit rayon qui ont rendu l'exploitation dispendieuse et souvent même dangereuse pour le public.

La distillation de l'eau de mer pour l'alimentation des locomotives et sa répartition le long du parcours grèvent d'une somme énorme les frais de traction.

La *Compañia nacional de los Ferrocarriles salitreros del Perú,* concessionnaire des chemins de fer qui desservent les ports d'Iquique et de Patillos, dépense annuellement plusieurs centaines de mille francs pour ce service.

Malgré l'emploi de puissantes machines, système Failer, et les améliorations apportées dernièrement dans le service de la traction, cette Compagnie ne peut suffire au transport du combustible et du matériel nécessaires aux *salitreros.* Beaucoup d'entre eux ont même dû recourir aux transports par mulets, qui leur assurent la régularité de leurs approvisionnements.

D'ailleurs, au point de vue économique, l'avantage est resté, jusqu'à ce jour, à ce dernier mode de transport.

Le quintal revient en effet, au magasin, par chemin de fer, à 0,55 de piastre, ou 2^{fr}, 75, savoir :

	p
Transport de l'usine à la station et chargement	0,03
Port jusqu'à Iquique ou Patillos................	0,50
Déchargement et transport aux magasins des ports..	0,02
Total.....	0,55

tandis que, par mulets, les transports se font par contrats, de l'usine au magasin du port d'embarquement, pour 6 à 8 réaux, soit 1^{fr},50 à 2^{fr},40 le quintal.

Il faut enfin observer que, tandis que le chemin de fer est soldé en argent comptant, les muletiers sont, au contraire, payés, en grande partie, en nature; l'établissement leur fournissant l'eau, le fourrage et l'avoine nécessaires à leurs animaux, la dépense est, en réalité, diminuée d'au moins 30 pour 100. En Bolivie, la *Compañia de salitre y Ferrocarrile d'Antofagasta* essaya de profiter de la quebrada de Mateo pour mettre en communication avec l'Océan Salinas et le saler del Carmen. L'emploi de petites locomotives n'y donna aucun résultat, et tout se réduit aujourd'hui à quelques wagonnets traînés par des bœufs.

Quant aux salitreras du bassin du Loa, qui peuvent être desservies par charrettes, on pourrait, le cas échéant, en profitant de la quebrada, relativement peu rapide et d'un accès facile, établir une voie ferrée qui relierait en même temps à Tocopilla le nouvel établissement de Chacances et quelques gisements minéraux encore inexploités (1).

L'eau du Loa et celle de la nappe souterraine de la pampa negra, excellentes pour les chaudières, faciliteraient cette entreprise, qui donnerait certainement de magnifiques résultats.

Extraction du caliche.

Dans toutes les exploitations que j'ai visitées, les procédés d'extraction offrent peu de différences.

A des distances variables, suivant la nature du terrain, on dispose en quinconce des trous de mine de 1 pied environ de diamètre, que l'on descend jusqu'au terrain stérile; on les place à une distance l'un de l'autre qui varie de 10 à 15 mètres; on les charge alors avec une poudre lente,

(1) *Voir* l'analyse, p. 295.

mélange grossier de nitrate de soude, de soufre et de charbon qu'employèrent avec tant de succès les frères Dussaux, aux déblais du Frioul et du château d'If, à Marseille, et depuis aux travaux d'enrochement de Port-Saïd, en Égypte.

Ces mines, d'une grande puissance, soulèvent, sans projection, la masse qu'elles divisent en morceaux volumineux que l'on concasse ensuite pour les expédier aux usines.

Ces travaux sont ordinairement donnés à l'entreprise et payés au pouce d'avancement; le prix moyen est de 10 à 12 réaux le pouce, y compris le chargement des mines, soit 100 à 125 francs le mètre courant; toutefois, ce mode d'opérer, assez économique, a le grave défaut de mélanger la costra au caliche, que l'on n'en peut ensuite séparer que difficilement.

Conservant ce système dans les calicheras riches en salitre, où la costra est peu abondante, on pourrait, dans beaucoup de cas, adopter avec avantage une exploitation par gradins, en y faisant précéder l'extraction du caliche de l'enlèvement de la costra.

Dans d'autres calicheras, mais fort rarement, il est vrai, l'exploitation souterraine par galeries et piliers rendrait de véritables services.

Concassage du caliche.

Le caliche, transporté à l'usine en morceaux de la grosseur de nos moellons, y est ensuite concassé, au moment de son traitement, en fragments qui pourraient, en moyenne, passer par un anneau de 6 à 8 centimètres.

Pendant longtemps, ce cassage se fit à la masse, mais depuis quelques années on y substitua des concasseurs mécaniques, plus économiques et moins encombrants.

Les anciens salitreros firent de nombreuses objections à

cette innovation ; cette machine donnait, en effet, plus de menus que le concassage à la main, où l'ouvrier proportionne son effort à la résistance qu'il rencontre. Toutefois, en prenant soin de ne passer à la machine que des caliches de composition analogue, on peut facilement y remédier en réglant convenablement sa vitesse.

Le combustible et l'eau étant deux éléments indispensables au traitement du caliche, je crois intéressant d'entrer dans quelques détails à leur sujet, avant d'en entreprendre la description.

Combustible.

Pendant les premières années de l'exploitation des calicheras péruviennes, on employa comme combustible le tamarin et les algarovas, qui y étaient assez abondants; mais ils s'épuisèrent bientôt, et il fallut recourir à la houille. Sauf dans quelques cas spéciaux, où le charbon anglais est nécessaire, on emploie aujourd'hui exclusivement les lignites tertiaires des mines chiliennes de Lota et de Coronel [1]; ces houilles, moins énergiques, exigent moins de soin et d'habitude des chauffeurs, qui détérioraient rapidement les chaudières en y brûlant du combustible anglais.

Le charbon chilien vaut, en moyenne, au Chili, 15 pesos (75 francs la tonne anglaise). Ce prix, relativement élevé, est dû à un droit protectionniste mis sur les charbons d'importation quand ce cours minimum n'est pas atteint par les produits indigènes.

Le prix du combustible est sensiblement le même aux

---

[1] Ces mines ont produit, en 1873, environ 150 000 tonnes de combustible; leur production s'accroît chaque année. Depuis, de nouvelles mines ont été ouvertes à peu de distance de Punta-Arenas (Sandy-Point), Patagonie.

ports qui desservent les salitreras, pour les achats par chargements complets.

Eau.

L'approvisionnement de l'eau est une des questions capitales, d'où dépend en réalité la possibilité d'exploiter une calichera; elle est fournie par des nappes d'eau souterraines qui, descendant des grandes Andes, s'étendent incessamment au-dessous de la formation salpétrière.

Au Pérou, les puits la rencontrent à des profondeurs variables, mais en général considérables.

Au sud de la Bolivie, les salitreras de la Compagnie d'Antofagasta, moins favorablement situées, ont eu leurs travaux constamment entravés par le manque d'eau. Deux solutions extrêmes y sont aujourd'hui à l'étude : transporter de la mer aux salitreras l'eau qui leur est nécessaire, ou descendre au littoral le caliche à *bénéficier;* ni l'une ni l'autre ne sont satisfaisantes si l'on songe à l'énorme distance qui les sépare du littoral.

Au nord, les conditions sont différentes : le rio Loa, qui descend des grandes Andes, fournit en abondance l'eau nécessaire et la nappe souterraine peut y être recoupée à des profondeurs de 10 à 25 mètres, suivant les concessions, comme l'ont démontré plusieurs sondages; ces eaux, légèrement salines, sont très-fraîches et sont employées dans l'alimentation sans provoquer aucun désordre dans l'organisme.

Un échantillon que j'ai prélevé en juin dernier m'a donné pour 100000 parties les résultats suivants :

Chlorure de sodium	228,3
» potassium	22,0
» magnésium	29,6
A reporter....	279,9

Report....	279,9
Chlorure de calcium....................	12,7
Carbonate de magnésie..................	4,5
Sulfate de chaux.......................	77,0
Silice et oxyde de fer.................	16,0
Nitrate de soude.......................	traces.
Iodure de sodium.......................	id.
Total.....	390,0

ce qui correspond à un *résidu fixe* de 3gr, 901 *par litre.*

Ces eaux, employées pour le service des chaudières du nouvel établissement d'amalgamation de Chacance, y ont donné d'excellents résultats.

Traitement du caliche pour l'extraction du nitrate de soude ou salitre.

Cette opération est, en théorie, l'une des plus simples de l'industrie chimique.

Se basant sur l'énorme différence de solubilité que possèdent à chaud et à froid les nitrates alcalins et le peu de variation de solubilité du chlorure de sodium, le salitrero sature à chaud l'eau de nitrate de soude et en sépare par cristallisation pendant son refroidissement du nitrate titrant de 95 à 96 pour 100 de pur. Le chlorure de sodium, qui lui était mélangé dans le caliche, reste en partie déposé avec les matières terreuses et partie en dissolutien dans les eaux mères avec des nitrates de soude et de potasse, du sulfate de soude et des iodures alcalins.

Quelques établissements, enfin, transforment par double décomposition en salitre le nitrate calcaire que renferment certains caliches, en les additionnant, pendant leur dissolution, de carbonate alcalin impur, obtenu sur place par la déflagration de salitre de qualité inférieure ou de caliche brut.

Les appareils employés sont, au contraire, très-variés, mais ils peuvent tous se rapporter à deux grandes catégories :

1° Les *paradas,* appareils primitifs, peu coûteux, généralement mal installés, qui n'épuisent qu'imparfaitement le caliche ;

2° Les appareils perfectionnés, *maquinas,* d'une grande puissance, employés aujourd'hui dans presque tous les établissements.

Paradas.

Les paradas, qui furent longtemps les seuls appareils connus et employés au Pérou, comportent toutes deux

Fig. 1.



chaudières en tôle, analogues à celles que l'on emploie dans les raffineries européennes, mais de plus petites dimensions ; elles ont de 1 à 2 mètres de diamètre.

Ces chaudières, placées dans un massif grossier en moellons de costra, sont fort mal chauffées à feu nu par un foyer central unique en communication avec deux cheminées peu élevées, placées à ses extrémités; ce mode de chauffage, des plus primitifs, dépense inutilement énormément de combustible. Toutefois, les ouvriers étant à la tâche et recevant une quantité fixe de combustible par quintal fabriqué, apportent un soin exceptionnel à la conduite du feu.

Les chaudières remplies d'eau à l'ébullition, on y introduit des charges successives de caliche concassé, en en extrayant chaque fois les matières insolubles et le sel qui se déposent. La saturation obtenue, la liqueur chaude est décantée dans des cristallisoirs en bois, où le nitrate ne tarde pas à se déposer par refroidissement.

Le salitre, desséché au soleil, est prêt à être expédié; les eaux mères, qui s'enrichissent peu à peu en iode et en acide libre, ne peuvent être employées que dans un nombre limité d'opérations, pour éviter une destruction rapide du matériel.

Enfin les résidus que fournissaient ces opérations étaient toujours riches en nitrate, et certains établissements les retraitent avec succès dans les nouveaux appareils.

Les paradas, d'une installation peu coûteuse, étaient abandonnées dès que les calicheras qui les avoisinaient étaient épuisées et le matériel transporté sur un autre terrain. Bouleversées par les travaux d'extraction, accidentées de monticules de détritus amoncelés, les contrées exploitées par ce procédé ont un aspect indescriptible.

Quoique les nouveaux appareils soient seuls employés dans les grandes exploitations, la parada, installée avec soin, peut rendre aux salitreros de grands services dans les opérations secondaires.

Appareils perfectionnés ou maquinas.

Dans ces appareils, disposés pour une production journalière de 1000 à 3000 quintaux de salitre, la chaleur nécessaire aux opérations est transmise au moyen de vapeur d'eau produite dans des générateurs séparés, de manière à réduire au minimum la consommation de combustible; ils comprennent des chaudières de dissolution, des cristallisoirs et quelques appareils accessoires pour le traitement des eaux mères.

Les chaudières de dissolution, formées de cylindres verticaux en tôle, portent à leur partie postérieure deux trous d'homme utilisés pour l'introduction du caliche, et à leur extrémité inférieure une soupape destinée à l'écoulement des résidus salins et terreux de l'opération.

Latéralement se trouvent, à des niveaux différents, des robinets qui servent à la vidange des dissolutions saturées. Ces chaudières, qui atteignent, dans certaines usines, jusqu'à 10 mètres de hauteur et 4 à 5 mètres de diamètre, sont établies dans des massifs maçonnés avec soin, tantôt adossés à un remblai, tantôt isolés; dans ce dernier cas elles nécessitent un échafaudage compliqué pour le service de l'approvisionnement du caliche.

Les chaudières chargées de caliche, on y introduit un volume correspondant d'eau faible, provenant d'une opération antérieure, et l'on donne la vapeur. La dissolution opérée, on arrête le barbotage, pour permettre aux matières terreuses et au sel en suspension de se séparer. On soutire alors la dissolution, que l'on envoie aux cristallisoirs.

Après avoir ensuite introduit dans l'appareil une nouvelle quantité d'eau pour laver les résidus, on ouvre la soupape inférieure; le mélange boueux qui s'en échappe est conduit, par une longue rigole, dans une vaste citerne,

où se déposent les résidus. Pour faciliter la décantation du liquide, on subdivise la citerne en plusieurs compartiments par des cloisons qui s'élèvent à mi-hauteur. Ce lavage, qui appauvrit évidemment les résidus, fournit les eaux faibles.

Les dissolutions saturées que fournissent les chaudières sont réparties, au moyen de canaux en tôle, dans les cristallisoirs ; ces bassins, en tôle, sont carrés, profonds de $0^{m},50$; ils ont de 4 à 5 mètres de côté. Ils sont ordinairement supportés par des pilastres en maçonnerie; mais, dans quelques établissements, ils sont mobiles autour d'une diagonale pour faciliter la décantation : une vis sert alors à les manœuvrer.

La cristallisation terminée, le salitre ou nitrate de soude marchand est desséché et ensaché; il est ensuite dirigé sur les magasins des ports d'embarquement.

Les eaux mères peuvent être remises en contact avec le caliche dans une nouvelle opération; mais il est préférable, comme je l'ai vu pratiquer dans un établissement, de les évaporer dans des paradas à foyer direct. Le salitre impur qu'on en extrait est soumis à un nouveau traitement à la vapeur, qui en sépare une nouvelle quantité de sel ; la dissolution qu'on en obtient, soumise à la cristallisation, fournit du salitre marchand de second jet. Les eaux mères sont ajoutées à celles de la première cristallisation.

L'établissement de la Compañia de Tarapaca, à la Noria [1], nouvellement construit, est le plus remarquable de la contrée; ses appareils et son installation, fruits d'une longue expérience, ont subi de nombreuses améliorations,

---

(1) La Noria fut élevée au milieu de la pampa negra, dans la province de Tarapaca (Pérou), au centre des salitreras, quand commença leur exploitation, et fut pendant longtemps un centre commercial important. Malheureusement l'appauvrissement des calicheras qui l'entourent a fait émigrer aujourd'hui une grande partie de sa population.

qui permettent à la compagnie de continuer sa fabrication, malgré les droits exagérés qui viennent de frapper le salitre à l'exportation. La pratique assigne une durée de cinq à sept ans à ces appareils.

Procédé de la Compañia Barrenechea.

Je citerai en dernier lieu un mode d'exploitation tout à fait nouveau que tenta, à Iquique, la Compañia Barrenechea. Les résultats financiers furent déplorables; néanmoins, ce procédé original présente dans son outillage quelques innovations que l'on pourrait appliquer avec succès dans des cas exceptionnels.

La préparation du salitre nécessitait deux usines : l'une sur les gisements où se faisait la dissolution saline, l'autre au port d'embarquement où l'on extrayait le salitre; une canalisation en fonte, qui les réunissait, servait au transport des eaux salines. Je ne décrirai pas l'usine de dissolution, qui ne présentait aucune disposition particulière.

La canalisation, qui suivait les sinuosités du terrain où elle était enterrée, avait un développement énorme, que j'évalue à une trentaine de kilomètres. Des soupapes de purge, placées de distance en distance sur son parcours, permettaient de constater avec facilité les fuites ou les engorgements. Les frais de son établissement dépassèrent 200000 soles (1 million de francs).

Cette innovation ne cessa de rencontrer une vive opposition de la part des salitreros, qui la jugeaient impraticable; selon eux, les dissolutions cristalliseraient dans les tuyaux, en engorgeraient les coudes et ne pourraient même jamais atteindre aux réservoirs d'Iquique. En saturant les liqueurs à un degré convenable, ces dissolutions ne pouvaient évidemment se prendre en masse, et les cristaux qui se formaient, par refroidissement, pendant le trajet, restant en suspension, ne faisaient qu'augmenter le frottement. D'ail-

leurs, au fur et à mesure du refroidissement, la canalisation devenait de plus en plus régulière et se terminait par une chute d'environ 400 mètres, entre la crête de la falaise et les réservoirs d'Iquique.

La pratique donna raison aux constructeurs; non-seulement les dissolutions arrivèrent à Iquique, mais avec une puissance telle, que les réservoirs, que l'on avait imprudemment couverts, volèrent en éclats.

A l'usine d'Iquique, les dissolutions salines, amenées dans une première bâche, y étaient échauffées par la vapeur de la concentration; une grande quantité de sel s'y déposait.

La liqueur chaude, décantée dans une cuve intermédiaire où elle se clarifiait, était alors introduite dans la chaudière de cuite; cette chaudière, chauffée à feu nu, était close par un dôme mobile, qui donnait accès à la cloche destinée à la récolte du sel. La vapeur qui s'y formait pendant la concentration des dissolutions était amenée, par un manchon latéral, dans le double fond du réchauffeur.

La saturation en nitrate obtenue, le liquide était décanté dans un bassin latéral de dépôt, d'où on le répartissait dans les cristallisoirs.

Le salitre recueilli dans des cloches en tôle perforée était ensuite soumis à un turbinage, suivi d'un clairçage avec une dissolution saturée de nitrate pur. Les produits que fournissait cette opération étaient de qualité supérieure.

Ce système, on le voit, est très-ingénieux; mais est-il réellement économique? Je ne puis me prononcer à ce sujet.

La Compañia Barrenechea, ne pouvant faire face à ses engagements, fut déclarée en faillite par le tribunal de Lima en juin dernier : cet insuccès doit être attribué aux dépenses énormes de l'installation, 1 200 000 sols (6 000 000 de francs) et aux rivalités qu'occasionna cette

innovation; enfin la mauvaise qualité des caliches traités y contribua également, car il faut ajouter que, soit faute de capital, soit mauvaise administration ou toute autre cause, la canalisation fut arrêtée au commencement des terrains salpêtriers.

Prix de revient du salitre.

Suivant les procédés employés, l'importance des établissements et leur administration, le prix de revient à l'usine du salitre marchand, à 95 pour 100 de pur, varie de 1,20 à 0,80 piastre le quintal, soit 90 à 130 francs la tonne; le sous-détail de prix de revient varie à chaque usine.

Traitement des eaux mères du salitre.

Pendant les concentrations successives, les eaux mères du salitre s'enrichissent peu à peu en iodures, se colorent fortement en jaune, et leurs vapeurs chargées d'iode provoquent le larmoiement. Je n'ai pas eu occasion de les analyser; d'ailleurs leur teneur moyenne varie dans chaque usine suivant les caliches employés. Reichardt y a trouvé une teneur moyenne de $4^{gr},44$ d'iodate alcalin par mètre cube; elle serait probablement plus élevée si l'on y ajoutait aux liqueurs, pendant l'évaporation, une certaine quantité de soude caustique; car, si de l'iode se trouve dans les eaux mères à l'état d'iodure de magnésium, comme le suppose Grüneberg, il pourrait se dégager partiellement à l'état d'acide iodhydrique.

Les procédés employés dans les usines du Pérou sont tenus secrets et l'accès des ateliers est rigoureusement interdit; ils ne doivent, je pense, que différer légèrement de ceux employés en Europe, tels que le traitement à l'acide sulfureux, ou la précipitation par le sulfate de cuivre, qui sont les plus économiques.

Je ne ferai que citer le traitement au bichromate, dispendieux dans ces contrées.

Quel que soit le procédé employé, l'iode revient actuellement de 30 à 40 piastres le quintal, soit 3^{fr}, 25 à 4^{fr}, 50 le kilogramme. Les quantités d'iode produites annuellement par le Pérou sont considérables; l'établissement de la Compagnie de Tarapaca, à la Noria, produit à lui seul 1000 quintaux environ d'iode et peut au besoin doubler sa production.

Situation économique de l'industrie des nitrates en Amérique.

Pendant les premières années de l'exploitation des gisements de la province de Tarapaca, le nitrate de soude trouvait peu d'acquéreurs en Europe. Sa grande hygrométricité en prohibait l'emploi dans la fabrication des poudres à feu et l'industrie chimique en employait de faibles quantités.

Peu à peu on le substitua au salpêtre, dans les opérations chimiques, au grand avantage du fabricant, qui ne consommait que 85 parties du nouveau nitrate contre 101 de l'ancien; enfin, dans les opérations où le nitrate de soude ne pouvait être directement employé, on apprit à le convertir en salpêtre, au moyen de sels potassiques, de cendres de varechs et de salins de betteraves.

La découverte des fameux gisements de chlorure de potassium de Stassfürth et d'Anhalt donna à cette industrie un essor nouveau, et de ce jour le marché européen fut assuré, pour de longues années, d'un approvisionnement régulier de salpêtre; les nitrières artificielles qui le fournissaient disparurent bientôt, en entraînant la ruine de l'industrie salpétrière, qui avait atteint un degré de perfection extraordinaire.

Enfin l'agriculture et la fabrication des engrais com-

posés offrirent au nitrate de soude un débouché qui s'accroît chaque année.

Les usines se multiplièrent alors au Pérou, pour satisfaire aux demandes de l'étranger; aux paradas devenues insuffisantes succédèrent de puissantes maquinas, dont l'importance n'était souvent pas en rapport avec celle des concessions. En 1874, on y comptait, sur les 10545 *estacas* [1] concédées, 131 établissements dont 59 munis de nouveaux appareils. Leur exploitation régulière aurait pu livrer mensuellement à la consommation 1 388 400 quintaux de salitre (780 000 tonnes environ par an). La production est pourtant loin d'atteindre ce chiffre énorme, car les exportations de salitre n'ont été que de

279632	tonnes en	1873,
200892	»	1874.

Du 1er janvier au 5 juin 1875, elles ont atteint 171 722 tonnes, contre 127878 tonnes pendant la période correspondante de 1874.

La France en consomme une proportion notable; les importations ont été :

En 1879........	11727341	kilogrammes.
1870........	17070484	»
1871........	8871556	»
1872........	27786181	»
1873........	42732174	»
1874........	47837959	»
1875........	44840991	»

dans les huit premiers mois.

---

(1) L'estaca ou unité superficielle des concessions de calicheras est au Pérou un carré de 200 varas de côté ou 2 hectares 56 ares.

D'après l'ordonnance du 31 décembre 1872, elle est, en Bolivie, équivalente à un carré de 1600 mètres de côté, soit 250 hectares.

Ce mouvement commercial, qui s'établissait dans des contrées jusqu'alors inhabitées, créa deux centres commerçants qui méritent d'être signalés.

Sur le littoral, la baie d'Iquique, malgré la ligne de brisants qui la borde, devint un des principaux ports du Pérou, où sont établies aujourd'hui des maisons de commerce de premier ordre.

A l'intérieur, s'éleva sur les calicheras la cité de la Noria, qui devint un entrepôt central où se réunit le nombreux personnel des établissements.

Les mesures que le Gouvernement péruvien vient de prendre amèneront inévitablement leur ruine, et Tocopilla (Bolivie) prendra, dans un avenir peu éloigné, le rang que lui assignent sa situation et la facilité de ses communications avec les salitreras du bassin du Loa et les mines de l'intérieur.

Antofagasta (Chimba) et Mejillones, qui n'ont réellement qu'une existence politique, disparaissant, Tocopilla deviendra l'unique port bolivien et l'un des principaux de l'Amérique du Sud sur le Pacifique.

Le Gouvernement exécutif du Pérou, en effet, qui voyait dans le développement de la consommation agricole du salitre une concurrence redoutable à la vente de ses guanos, dont il voulait tirer de nouvelles ressources pour rétablir l'équilibre de ses finances, fit voter par la Chambre, le 28 mai dernier, une loi qui l'autorisait à frapper l'exportation du nitrate de soude d'un droit qui pouvait atteindre 60 centavos par quintal, soit 66 francs la tonne. Un décret du Président, D. Manuel Pardo, du 29 du même mois, fixa le droit à 30 centavos, mais l'abaissa à 15 pour les navires qui auraient commencé leur chargement avant le 5 juin.

Les effets de cette loi ne tardèrent pas à se faire sentir. Les établisements arrètèrent leurs travaux, et il ne reste que peu d'entre eux qui puissent continuer la lutte, en at-

tendant que l'épuisement des stocks accumulés en Angleterre relève la cote du salitre sur le marché.

De nombreux écrits ont été publiés au Pérou au sujet de la prétendue concurrence du salitre au guano. Le salitre peut-il réellement se substituer au guano?

Au point de vue purement agricole, le salitre lui est inférieur; car, quoiqu'on puisse, en le mélangeant à des phosphates, lui donner une composition analogue au guano, l'engrais que l'on obtient est moins résistant aux agents extérieurs et nécessite, dans son emploi, des soins particuliers.

Toutefois l'incertitude où se trouvent aujourd'hui les agriculteurs sur le titre des guanos que le commerce leur livre, et sur les résultats qu'ils peuvent en attendre, donne l'avantage à ces composés artificiels, dont le chimiste peut déterminer rapidement la valeur réelle. D'un autre côté, les gisements de guano s'épuisent et sont déjà dans l'impossibilité de satisfaire aux besoins croissants de l'agriculture.

Ces entraves apportées, au Pérou, à l'industrie salpêtrière, auront pour unique résultat de la déplacer au détriment des capitaux engagés ([1]).

L'exploitation des gisements boliviens a été mise immé-

([1]) Les capitaux engagés dans les salitreras de Tarapaca peuvent être évalués à 125 000 000 de francs environ.

En évaluant, sans exagération, à 250 soles (1250 francs) la valeur moyenne de l'estaca péruvienne, les 10 545 estacas concédées représentent une dépense d'achat de 2 636 250 soles. Le coût des établissements est difficile à calculer, ainsi que le capital de chaque compagnie d'exploitation. On peut cependant l'évaluer comme il suit :

59 établissements avec maquinas, à 250000 soles......	14750000	soles.
72 » avec paradas, à 10000 soles........	7200000	»
Soit pour les 131 établissements........................	21950000	»
Ainsi, en ajoutant à ce chiffre la valeur des concessions	2636250	»
nous arrivons à....................................	24586250	»

comme estimation minimum des capitaux engagés.


Le nitrate de soude dans l'Amérique du Sud, par M. Victor L'Olivier.
BOLIVIE
PÉROU
Province de Tarapaca
CHILI
Désert d'Atacama
OCÉAN PACIFIQUE
Atacama
Salinas
Caracoles
à la Paz
Rio Loa
Route de Tocopilla
Capricorne
Tropique du Capricorne
Toco
Culupito
Quillagua
la Noria
(2340)
Mt Oyarvide (1764)
Mt Carrasco (1678)
Iquique
Patillos
P. Lobo
(500) Mt Mamilla (1226)
Tocopilla
Cobija ou Puerto Lamo
P. Blanca
P. Tames
Mejillones
Gros Cap
Mt Mejillones (807)
Antofagasta (la Chimba)
P. Davis
Mt Moreno (1268)
Légende
Salitreras
Routes suivies
Latitude australe
20
21
22
23
24
72
73
Longitude Occid. de Paris

diatement à l'étude. Sans parler de leur supériorité comme qualité et comme situation topographique, je signalerai, en terminant, deux causes de leur succès inévitable.

1° En arrêtant le règlement du 31 décembre 1872, qui régit les gisements de matières inorganiques non métallifères, le Gouvernement bolivien, qui reconnaissait les inconvénients du morcellement des dépôts, donna, comme je l'ai dit, à l'estaca une étendue centuple de celle qu'avait adoptée le Pérou.

Cette modification facilite beaucoup l'exploitation, car souvent, au Pérou, le salitrero qui installait une maquina voyait sa concession s'épuiser rapidement, et devait aller chercher, à de grandes distances, le caliche qui lui était nécessaire.

En Bolivie, au contraire, une même concession pourra alimenter souvent plusieurs maquinas, jusqu'à la mise hors de service de l'outillage. La pratique a, en effet, démontré que, pour alimenter pendant toute sa durée une maquina, type produisant journellement 1000 quintaux de nitrate marchand, il faut 30 estacas péruviennes. L'estaca bolivienne pourrait donc suffire à l'alimentation de trois de ces maquinas.

2° Enfin un traité échangé en 1874 entre la Bolivie et le Chili assure aux salitreros boliviens une exemption de droits à l'exportation pendant vingt-cinq années.

Notice sur l'exploitation des gisements de borate de chaux.

Les gisements de borate de chaux et de boronatrocalcite, dont j'ai signalé l'existence à l'est des dépôts salpétriers, sont exploités depuis quelques années, et plusieurs maisons américaines l'exportent en Angleterre, où on le transforme en borax. La vallée d'Ascotan fournit jusqu'à présent la presque totalité de ces exportations.

L'envoi de la matière première aux industriels anglais

met l'exploitant bolivien à leur merci; ils font seuls la cote sur le marché européen et ne lui laissent qu'un bénéfice restreint.

Aussi, pendant mon voyage, ai-je pensé à faire la transformation sur les lieux, et à livrer directement aux consommateurs européens le borax : ils seraient ainsi affranchis du monopole anglais. La transformation est des plus simples, et j'ai rencontré à Iquique un de nos compatriotes, M. Coharé, qui depuis plusieurs années cherchait à faire entrer l'industrie dans cette voie; je ne sais quelles sont les causes qui l'ont empêché de réaliser son projet, mais je suis persuadé qu'il serait facile d'implanter, avec un grand bénéfice, cette industrie nouvelle sur le territoire bolivien.

Le borate de chaux pulvérisé, chauffé avec une dissolution de carbonate de soude, laisse en effet déposer par le refroidissement le borax, quand on atteint une concentration suffisante (22 degrés B.).

Le carbonate de soude, comme je l'ai déjà signalé, est facile à obtenir dans nos contrées, par la déflagration du caliche avec le charbon.

SUR LA DÉTENTE D'UN GAZ SANS VARIATION DE CHALEUR ET SANS TRAVAIL EXTERNE;

PAR M. J. MOUTIER.

Lorsqu'un gaz se détend sans variation de chaleur, il y a deux cas à distinguer, suivant que le gaz effectue ou n'effectue pas de travail extérieur. Le premier mode de détente est connu depuis longtemps; on trouve dans tous les Traités de Thermodynamique les formules qui s'y rapportent. Le second mode de détente a été étudié par

M. Hirn [1], qui a énoncé la loi suivante : *Lorsqu'une vapeur se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe, le produit du volume de la vapeur par la pression est constant.* M. Hirn considère cette loi comme une approximation ; M. Zeuner [2], qui partage cette opinion, a montré, par une discussion approfondie, l'importance considérable de la loi de Hirn dans la théorie des machines à vapeur.

Je me propose, dans cette Note, d'appliquer les formules générales de la Thermodynamique au cas particulier où un gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe. La question ainsi posée comprend trois problèmes distincts, suivant que l'on prend pour variables indépendantes deux des trois quantités qui définissent l'état du gaz ou de la vapeur, la pression, le volume spécifique et la température. La solution est d'ailleurs générale et s'applique à toute espèce de corps ; le cas des gaz ou des vapeurs offre un intérêt particulier.

Un gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe : déterminer la relation qui existe entre le volume spécifique v du gaz et la pression p.

La quantité de chaleur dQ nécessaire pour produire une transformation élémentaire du gaz, caractérisée par une variation dv du volume spécifique du gaz et par une variation dp de la pression, est en général

$$dQ = \lambda dv + K dp. \tag{1}$$

Les coefficients λ et K sont liés, comme on sait, à la chaleur spécifique sous pression constante C et à la cha-

---

(1) *Exposition analytique et expérimentale de la Théorie mécanique de la chaleur*, 1875, t. I, p. 393.

(2) *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 429.

leur spécifique sous volume constant c, par les relations

$$\lambda = C\frac{dt}{dv},$$

$$K = c\frac{dt}{dp}.$$

D'ailleurs, si l'on appelle α le coefficient de dilatation du gaz sous la pression constante p, v et v_0 les volumes spécifiques du gaz sous cette même pression aux températures t et zéro,

$$v = v_0(1 + \alpha t),$$

$$\frac{dv}{dt} = v_0\alpha = \frac{v\alpha}{1 + \alpha t}.$$

Nous poserons, pour abréger,

$$(2) \qquad \frac{1}{\alpha} + t = \theta.$$

D'après cette notation, on peut écrire les valeurs de $\frac{dv}{dt}$ et de λ sous les formes suivantes :

$$(3) \qquad \frac{dv}{dt} = \frac{v}{\theta},$$

$$(4) \qquad \lambda = \frac{C\theta}{v}.$$

De même, si l'on appelle α' le coefficient de dilatation du gaz sous le volume constant v, p et p_0 les pressions supportées par le gaz sous ce volume constant aux températures t et zéro,

$$p = p_0(1 + \alpha' t),$$

$$\frac{dp}{dt} = p_0\alpha' = \frac{p\alpha'}{1 + \alpha' t}.$$

Nous poserons, pour abréger,

$$(5) \qquad \frac{1}{\alpha'} + t = \theta'.$$

D'après cette notation, on peut écrire les valeurs de $\frac{dp}{dt}$ et de K sous les formes suivantes :

$$\frac{dp}{dt} = \frac{p}{\theta'}, \tag{6}$$

$$K = \frac{c\theta'}{p}. \tag{7}$$

D'un autre côté, la quantité de chaleur dQ nécessaire pour produire une transformation élémentaire peut se représenter par la relation

$$dQ = A p\, dv + dU, \tag{8}$$

en désignant par A l'équivalent calorifique du travail, par dU l'accroissement de la chaleur interne.

En égalant les valeurs de dQ données par les équations (1) et (8), en tenant compte des valeurs de λ et de K données par les équations (4) et (7), on trouve, pour l'expression générale de la variation de la chaleur interne,

$$dU = (C\theta - Apv)\frac{dv}{v} + c\theta' \frac{dp}{p}. \tag{9}$$

Dans le mode de détente considéré ici, la chaleur fournie au gaz est nulle ; la chaleur consommée par le travail externe est également nulle, par conséquent la variation de la chaleur interne doit être nulle, $dU = 0$; on a donc

$$\frac{C\theta - Apv}{c\theta'}\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Cette relation fournit immédiatement la variation de pression dp qui résulte d'une variation infiniment petite de volume dv lorsque le gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail extérieur : cette relation est donc la loi élémentaire de détente du gaz dans ces conditions particulières.

Si l'on pose

$$\frac{C\theta - Apv}{c\theta'} = n \qquad (10)$$

et si l'on suppose le coefficient n constant, au moins entre certaines limites, l'intégration immédiate de l'équation

$$n\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0 \qquad (11)$$

donne, pour la relation sous forme finie entre les variables p et v,

$$pv^n = \text{const.}$$

Cette dernière relation est l'équation de la courbe appelée *isodynamique* par M. Cazin.

Pour les gaz permanents, il est aisé de voir que le coefficient n conserve une valeur sensiblement constante. Si l'on se reporte, en effet, aux équations (2) et (5) qui définissent θ et θ', on voit que ces deux valeurs θ et θ' sont peu différentes, puisque les coefficients de dilatation du gaz sous pression constante et sous volume constant diffèrent peu; on sait également que les chaleurs spécifiques sous pression constante et sous volume constant C et c restent sensiblement constantes. D'un autre côté, la température θ' diffère très-peu de la température absolue T, puisque le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant diffère très-peu du coefficient de dilatation du gaz supposé parfait qui a servi à établir l'échelle des températures absolues; le terme $\frac{pv}{\theta'}$ diffère donc très-peu de $\frac{pv}{T}$, qui est sensiblement constant. Pour les gaz permanents, le coefficient n conserve donc une valeur sensiblement constante. Il n'en est plus de même pour les gaz qui s'écartent nota blement de la loi de Mariotte ou pour les vapeurs en général; le coefficient n possède alors une valeur particulière relative à chaque état du gaz.

Dans tous les cas, le coefficient n est entièrement déterminé pour un état particulier du gaz, lorsque l'on connaît les deux chaleurs spécifiques du gaz, ses deux coefficients de dilatation et son volume spécifique à la température et à la pression considérées. En général, les expériences de M. Regnault font connaître ces éléments à l'exception de la chaleur spécifique sous volume constant. Mais cette dernière quantité peut se déduire aisément des précédentes : on sait en effet que les deux chaleurs spécifiques sont liées par la relation générale

$$\text{(12)} \qquad C = c + AT \frac{dp}{dt} \frac{dv}{dt}.$$

D'après les équations (3) et (6), cette relation peut se mettre sous la forme

$$\text{(13)} \qquad C = c + Apv \frac{T}{\theta\theta'}.$$

Si l'on tire de cette dernière équation la valeur de Apv, on peut mettre le coefficient n sous la forme suivante :

$$\text{(14)} \qquad n = \frac{C}{c}\left(\frac{1}{\theta'} - \frac{1}{T}\right)\theta + \frac{\theta'}{T}.$$

Le calcul du coefficient n n'offre aucune difficulté pour chaque gaz en particulier, mais il est facile de reconnaître, sous cette dernière forme, que la valeur de n est très-voisine de l'unité dans le cas des gaz permanents : on a remarqué déjà que les deux quantités θ et θ' diffèrent très-peu de T.

La loi proposée par M. Hirn suppose que le coefficient n soit égal à l'unité dans tous les cas, pour toute espèce de gaz ou de vapeurs; on voit que le coefficient n varie en général avec la nature des gaz ou des vapeurs. La valeur de ce coefficient est facile à calculer dans le cas d'un assez grand nombre de gaz, pour lesquels les expériences de

M. Regnault fournissent les éléments du calcul C, α, α', ν; mais ce calcul serait aujourd'hui impossible pour les vapeurs, faute de données expérimentales suffisantes. On voit que pour les gaz permanents n est très-voisin de l'unité; il en est peut-être de même dans le cas des vapeurs, et la loi de M. Hirn peut offrir dans ce cas une approximation suffisante dans l'étude des machines. La Thermodynamique fournit la valeur du coefficient de détente sans variation de chaleur et sans travail externe, en fonction de certains éléments fondamentaux, exactement de la même manière que la Thermodynamique donne la valeur du coefficient de détente sans variation de chaleur lorsqu'il y a production de travail externe en fonction des mêmes éléments.

Il est facile de faire la comparaison entre les deux modes de détente. Si l'on suppose que le gaz se détende sans variation de chaleur et en effectuant un travail extérieur, la relation qui lie le volume à la pression est alors

$$(15) \qquad pv^m = \text{const.};$$

le coefficient de détente a, comme on sait, pour valeur

$$m = \frac{C\theta}{c\theta'}.$$

Si l'on compare cette valeur de m à la valeur de n fournie par l'équation (14), on a

$$n = m - \frac{C - c}{c}\frac{\theta}{T}.$$

On voit que le coefficient n est toujours inférieur au coefficient m.

Il est facile de comparer les variations de pression qui correspondent à une même variation infiniment petite de volume dv dans les deux modes de détente. Appelons toujours dp la variation de pression dans le cas où le gaz

se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe; appelons en outre $d_1 p$ la variation de pression dans le cas où le gaz se détend sans variation de chaleur et en effectuant un travail externe. D'après les relations (11) et (15), on a les deux équations

$$\text{(16)} \qquad \begin{aligned} np\,dv + v\,dp &= 0, \\ mp\,dv + v\,d_1 p &= 0. \end{aligned}$$

On déduit de là

$$\frac{dp}{d_1 p} = \frac{n}{m},$$

de sorte que, pour la même variation infiniment petite de volume, les variations de pression correspondantes dans les deux modes de détente sans variation de chaleur sont proportionnelles aux coefficients de détente respectifs.

La courbe isodynamique des gaz parfaits est une hyperbole équilatère [1], comme le montre d'ailleurs la relation (14); le gaz suit la loi de Hirn, il ne se refroidit pas à la suite de la détente. Il est intéressant de savoir si la loi de Hirn est compatible avec le refroidissement qu'éprouve le gaz qui se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe.

Un gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe : déterminer la relation qui existe entre le volume spécifique v et la température t.

La quantité de chaleur nécessaire pour produire une transformation élémentaire du gaz, caractérisée par une variation du volume spécifique dv et par une variation de la température dt, est en général

$$\text{(17)} \qquad dQ = l\,dv + c\,dt.$$

La chaleur de dilatation l s'exprime d'ailleurs au moyen

---

[1] ZEUNER, *Théorie mécanique de la chaleur*, p. 120.

du théorème de Carnot,

$$l = AT \frac{dp}{dt}$$

ou, en remplaçant $\frac{dp}{dt}$ par sa valeur déduite de l'équation (6),

$$l = Ap \frac{T}{\theta'}.$$

On obtient en général, d'après les relations (8) et (17), pour expression de la variation de la chaleur interne

$$dU = Ap \frac{T - \theta'}{\theta'} dv + c\,dt;$$

et, comme dans le mode de détente considéré ici, la variation de la chaleur interne doit être nulle, $dU = 0$, on a

$$(18) \qquad Ap \frac{T - \theta'}{\theta'} dv + c\,dt = 0.$$

Cette relation fait connaître la variation de température dt qui accompagne un accroissement de volume infiniment petit dv du gaz, lorsque la détente a lieu sans variation de chaleur et sans production de travail extérieur.

On a ainsi une loi élémentaire analogue à celle que l'on obtient dans le cas où le gaz se détend sans variation de chaleur, mais en effectuant un travail extérieur. Dans les deux modes de détente, on ne pourrait arriver à une relation sous forme finie entre v et t qu'en partant d'une relation établie entre les trois variables p, v, t; une pareille relation n'est connue que dans le cas des gaz qui suivent la loi de Mariotte, mais alors θ' est si peu différent de T que la loi sous forme finie n'offre plus d'intérêt.

Au contraire, la loi élémentaire exprimée par la relation (18) conduit à la conclusion suivante : dt est négatif

si θ' est inférieur à T. En appelant a le coefficient de dilatation du gaz supposé parfait qui sert à établir l'échelle des températures absolues,

$$T = \frac{1}{a} + t.$$

Si θ' est inférieur à T, α' est supérieur à a, de sorte qu'un gaz se refroidit en se détendant sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe, lorsque le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant est supérieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits.

Cette dernière condition peut se mettre sous une autre forme. D'après la valeur trouvée précédemment pour le coefficient n,

$$n - \frac{\theta}{T} = \frac{C}{c}\left(\frac{1}{\theta'} - \frac{1}{T}\right)\theta.$$

Par conséquent, lorsque θ' est inférieur à T, le coefficient n est supérieur à $\frac{\theta}{T}$,

$$n > \frac{\theta}{T}.$$

Or, en général, le coefficient de dilatation des gaz sous pression constante est supérieur au coefficient de dilatation des gaz supposés parfaits; par conséquent θ est inférieur à T, le rapport $\frac{\theta}{T}$ est inférieur à l'unité, de sorte que le gaz se refroidit en se détendant sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe, si le coefficient de détente est supérieur ou même égal à l'unité. Il résulte de là que la loi de Hirn, qui suppose $n = 1$, correspond à un refroidissement nécessaire du gaz; ainsi un gaz qui suit la loi de Hirn se refroidit nécessairement par la détente sans variation de chaleur et sans travail externe.

Si l'on suppose que cette dernière condition soit rem-

plie, que θ' soit inférieur à T, il est aisé de déduire de ce qui précède une limite inférieure du coefficient n.

La chaleur spécifique sous pression constante C est toujours supérieure à la chaleur spécifique sous volume constant c, d'après l'équation (13); si l'on suppose $\theta' < T$ ou $\frac{1}{\theta'} > \frac{1}{T}$, en remplaçant dans la relation (14) le rapport des deux chaleurs spécifiques $\frac{C}{c}$ par l'unité, la valeur du second membre deviendra inférieure à n, de sorte que l'on aura l'inégalité

$$n > \left(\frac{1}{\theta'} - \frac{1}{T}\right)\theta + \frac{\theta}{T}$$

ou bien

$$n > \frac{\theta}{\theta'}.$$

On obtiendra ainsi une limite inférieure du coefficient de détente sans variation de chaleur et sans travail externe.

Lorsque le gaz est plus compressible que ne l'indique la loi de Mariotte, ce qui est le cas ordinaire, le coefficient de dilatation sous pression constante est supérieur au coefficient de dilatation sous volume constant : cette limite est inférieure à l'unité. Au contraire, cette limite est supérieure à l'unité lorsque le gaz est moins compressible que ne l'indique la loi de Mariotte, ce qui est le cas de l'hydrogène; la limite devient égale à l'unité lorsque le gaz suit la loi de Mariotte. Dans ces deux derniers cas, le gaz ne suit pas la loi de Hirn.

Cette conclusion s'applique aux gaz et aux vapeurs; dans ce qui précède, on n'a établi aucune distinction entre les gaz et les vapeurs. Or il résulte des expériences de M. Hirn sur les densités de la vapeur d'eau surchauffée que cette vapeur à la température de 200 degrés suit sensiblement la loi de Mariotte dans le voisinage de la pres-

sion atmosphérique ([1]) ; par conséquent la vapeur d'eau à 200 degrés sous la pression de l'atmosphère ne suit pas la loi de Hirn : le coefficient n relatif à cette vapeur est supérieur à l'unité.

Pour calculer facilement la valeur de ce coefficient n dans ces conditions particulières, il suffit de remarquer que la relation (14) peut se mettre sous la forme

$$n = \frac{\theta}{T} + m\left(1 - \frac{\theta'}{T}\right),$$

où m est le coefficient de détente défini par la relation (15). Dans le cas actuel, θ' est d'ailleurs égal à θ.

Si l'on appelle u le volume spécifique de l'air à zéro sous la pression de l'atmosphère, β le coefficient de dilatation de l'air, ρ la densité de la vapeur d'eau par rapport à l'air à la température t sous la pression de l'atmosphère, le volume spécifique de cette vapeur dans ces conditions a pour valeur

$$v = u\,\frac{1 + \beta t}{\rho}.$$

La densité de la vapeur d'eau par rapport à l'air sous la pression de l'atmosphère est une fonction variable de la température ; si l'on désigne par $v + dv$ le volume spécifique de la vapeur d'eau à la température $t + dt$ sous la pression de l'atmosphère, on déduit immédiatement de l'équation précédente

$$\frac{dv}{dt} = u\,\frac{\beta}{\rho} - u\,\frac{1 + \beta t}{\rho^2}\,\frac{d\rho}{dt}.$$

En remplaçant v et $\frac{dv}{dt}$ par ces valeurs dans la rela-

---

([1]) *Éléments de Thermodynamique*, p. 81.

tion (3), on en déduit

$$\theta = \left(\frac{1}{6} + t\right) \frac{1}{1 - \frac{1 + 6t}{6\rho} \frac{d\rho}{dt}}.$$

Si l'on compte les températures absolues sur le thermomètre à air, comme on le fait habituellement, à ce degré d'approximation, $\frac{1}{6} + t$ est la température absolue T,

$$\theta = \frac{T}{1 - \frac{T}{\rho} \frac{d\rho}{dt}}.$$

La densité de la vapeur d'eau sous la pression de l'atmosphère varie très-peu avec la température. M. Clausius a montré, comme conséquence du théorème de Carnot, que la densité de cette vapeur saturée est 0,64 ; d'un autre côté, les expériences de MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost donnent, pour la densité de cette vapeur sous la pression de l'atmosphère à la température d'ébullition du mercure, le nombre 0,623. On peut donc effectuer la division indiquée par la valeur de θ en s'arrêtant aux deux premiers termes, et prendre pour valeur approchée de θ

$$\theta = T\left(1 + \frac{T}{\rho} \frac{d\rho}{dt}\right).$$

Si l'on reporte cette valeur de θ dans l'expression de n obtenue tout à l'heure, on a

$$n = 1 - (m - 1) \frac{T}{\rho} \frac{d\rho}{dt}.$$

La densité ρ de la vapeur d'eau surchauffée décroît lorsque la température s'élève, la valeur de n est supérieure à l'unité. Si l'on prend pour ρ et $\frac{d\rho}{dt}$ les valeurs moyennes entre la température de 100 degrés et la tempé-

rature d'ébullition du mercure, si l'on adopte pour coefficient de détente de la vapeur le nombre $m = 1,30$, on trouve que le coefficient de détente sans variation de chaleur et sans travail externe de la vapeur d'eau surchauffée, en partant de la température de 200 degrés et de la pression de l'atmosphère, a pour valeur approchée

$$n = 1,015.$$

Ce nombre diffère très-peu de l'unité; la vapeur d'eau, dans les conditions précédentes, s'écarte donc très-peu de la loi de Hirn.

Il est facile de comparer les variations de température qui résultent d'une même variation infiniment petite dv de volume dans les deux modes de détente. Appelons toujours dt la variation de température dans le cas où le gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe; appelons en outre $d_1 t$ la variation de température lorsque le gaz se détend sans variation de chaleur en effectuant un travail extérieur. On sait, d'après les formules de la Thermodynamique, que $d_1 t$ est donné par la relation

$$\mathrm{A}p \frac{\mathrm{T}}{\theta'} dv + c d_1 t = 0.$$

En comparant la valeur de $d_1 t$ donnée par cette équation à la valeur de dt donnée par la relation (18), on a

$$\frac{dt}{d_1 t} = 1 - \frac{\theta'}{\mathrm{T}}.$$

En général θ' est inférieur à T, de sorte que dt et $d_1 t$ sont de même signe; le gaz se refroidit dans les deux cas. Le rapport précédent est très-voisin de zéro pour les gaz permanents : cela se conçoit aisément. Lorsque le gaz effectue un travail externe en se détendant, le refroidissement du gaz correspond à la chaleur consommée à la fois

par le travail externe et par le travail interne. Au contraire, lorsque le gaz se détend sans effectuer de travail externe, le refroidissement du gaz représente la chaleur consommée par le travail interne seul. Dans les deux cas, le travail interne consomme une très-petite quantité de chaleur.

Un gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe : déterminer la relation qui existe entre la pression p et la température t du gaz.

On pourrait suivre une marche analogue à celle des cas précédents, en exprimant la quantité de chaleur nécessaire pour produire une transformation élémentaire en fonction des deux variables p et t; mais il est aussi simple de déduire la solution de ce dernier problème de celle des problèmes précédents.

Si l'on élimine dv entre les relations (11) et (18), on a immédiatement pour expression de la loi élémentaire cherchée [1]

$$(19) \qquad -\mathrm{A}v\,\frac{\mathrm{T}-\theta'}{n\theta'}\,dp + c\,dt = 0.$$

On peut faire les mêmes remarques que dans le cas précédent, sans qu'il soit nécessaire d'y rien ajouter.

Il est facile de comparer les variations de température qui correspondent à une même variation infiniment petite de la pression dp dans les deux modes de détente. Appelons toujours dt la variation de température dans le cas où le gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe; appelons en outre $d_1 t$ la variation de température lorsque le gaz se détend sans va-

---

[1] Ce problème a été déjà résolu par M. Cazin dans son Mémoire sur le travail intérieur dans les gaz (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. I, p. 51), au moyen d'une relation empirique entre les trois variables p, v, T, due à Rankine.

riation de chaleur en effectuant un travail externe. On sait, d'après les formules de la Thermodynamique, que $d_1 t$ est donné par la relation

$$-Av\frac{T}{\theta}dp + Cd_1t = 0.$$

Comme cette dernière relation renferme la chaleur spécifique sous pression constante C, il est commode de remplacer, dans l'expression de la loi élémentaire (19), c en fonction de C, d'après la relation (14). La loi élémentaire (19) devient alors

$$-Av\left(\frac{T}{\theta} - \frac{1}{n}\right)dp + C\,dt = 0.$$

On déduit de ces deux dernières équations

$$\frac{dt}{d_1 t} = 1 - \frac{\theta}{nT}.$$

Ce rapport est très-voisin de zéro pour les gaz permanents : on peut répéter à ce sujet une remarque précédente.

Conséquences relatives à la théorie des gaz.

1° *Variation de la chaleur interne d'un gaz soumis à la loi de Hirn.* — Lorsque l'on prend pour variables indépendantes la pression p et le volume spécifique v d'un gaz, la variation de la chaleur interne d'un gaz est donnée par la relation (9). Cette expression générale prend une valeur remarquable dans le cas particulier où le gaz suit la loi de Hirn ; alors $n = 1$,

$$C\theta - Apv = c\theta',$$

$$dU = \frac{c\theta'}{pv}d(pv).$$

Dans ce cas, on voit que la variation de la chaleur interne est proportionnelle à l'accroissement qu'éprouve le produit pv, quelle que soit la nature de la transformation élémentaire éprouvée par le gaz ou la vapeur.

Réciproquement, lorsque la variation de la chaleur interne est proportionnelle à l'accroissement qu'éprouve le produit pv, quelle que soit la nature de la transformation éprouvée par le corps, le gaz suit la loi de Hirn.

Supposons en effet que la variation de la chaleur interne puisse se représenter, en général, par l'expression

$$dU = \mu d(pv), \tag{20}$$

en désignant par μ une constante. Lorsque le gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe, $dU = 0$, par suite $pv = \text{const.}$, ce qui est la loi de Hirn.

Il est aisé de voir que la condition (20) sera d'ailleurs satisfaite pour toute transformation élémentaire éprouvée par le gaz, si cette condition est satisfaite pour deux transformations élémentaires en particulier, prises d'ailleurs arbitrairement.

Supposons, en effet, un état du gaz caractérisé par les valeurs p, v, t, que nous désignerons par M ; imaginons un second état M', infiniment voisin du premier, caractérisé par des valeurs p', v', t', infiniment peu différentes de p, v, t ; imaginons en outre un troisième état M'' infiniment voisin du premier, caractérisé par des valeurs p'', v'', t'' infiniment peu différentes de p, v, t.

Admettons qu'en passant de l'état M à l'état M' la variation de la chaleur interne soit exprimée par la relation

$$dU = \mu (p'v' - pv),$$

en désignant par μ une constante. Admettons, en outre, que, dans le passage de l'état M à l'état M'', la variation de

la chaleur interne soit également exprimée par la relation

$$d_1 U = \mu (p'' v'' - p v).$$

Il est aisé de voir qu'en passant de l'état M' à l'état M'' la variation $d_2 U$ de la chaleur interne sera représentée par une expression de même forme, quelle que soit la nature de cette dernière transformation. Il suffit, en effet, d'imaginer le cycle suivant d'opérations :

1° Le corps passe de l'état M à l'état M''; la variation de la chaleur interne est dU.

2° Le corps passe de l'état M' à l'état M''; la variation de la chaleur interne est $d_2 U$.

3° Le corps passe de l'état M'' à l'état M; la variation de la chaleur interne est $- d_1 U$.

Le cycle est fermé; la variation de la chaleur interne est nulle, lorsque le corps a repris son état primitif,

$$dU + d_2 U - d_1 U = 0,$$

$$d_2 U = d_1 U - dU = \mu (p'' v'' - p' v').$$

Ainsi l'expression (20) est générale et s'applique à toute transformation élémentaire lorsque cette expression convient d'ailleurs à deux transformations élémentaires prises arbitrairement; de sorte que, si l'accroissement de la chaleur interne est proportionnel à l'accroissement qu'éprouve le produit pv lorsque le gaz se dilate sous pression constante et sous volume constant, le gaz suit la loi de Hirn et réciproquement.

Il est aisé de vérifier cette interprétation de la loi de Hirn. Supposons, en effet, que l'expression (20) soit applicable lorsque le gaz se dilate sous pression constante et sous volume constant; on aura, en remarquant que dans le premier cas p reste constant, que dans le second v reste constant,

$$C dt = A p dv + \mu p dv,$$

$$c dt = \mu v dp.$$

Mais, en adoptant les notations indiquées au début de cette Note, ces relations peuvent se mettre aisément sous les formes suivantes :

$$C\theta = (A + \mu)pv,$$
$$c\theta' = \mu pv.$$

En égalant les deux valeurs de μ, on a la condition

$$C\theta - Apv = c\theta',$$

de sorte que, d'après la relation (10), $n = 1$; le gaz suit la loi de Hirn.

Dans le cas particulier où le gaz suit la loi de Hirn, il existe entre la constante μ et le coefficient de détente m une relation fort simple.

Si l'on divise, en effet, par $c\theta'$ les deux membres de la relation précédente et si l'on remplace $\frac{C\theta}{c\theta'}$ par sa valeur m, $\frac{c\theta'}{pv}$ par sa valeur μ, on a finalement

$$\mu = \frac{A}{m-1}.$$

Cette relation fort simple peut se retrouver d'une autre manière. Lorsque la détente d'un gaz a lieu sans variation de chaleur, $dQ = 0$; si l'on désigne par dU l'accroissement de la chaleur interne qui correspond à la variation de volume dv,

$$Apdv + dU = 0.$$

Mais, si le gaz suit la loi de Hirn, dU est exprimé par la relation (20), de sorte que, dans ce cas,

$$Apdv + \mu(pdv + vdp) = 0.$$

D'ailleurs, en appelant, comme précédemment, m le coefficient de détente, on a, d'un autre côté,

$$mpdv + vdp = 0.$$

En éliminant vdp entre ces deux dernières équations, on retrouve la relation entre μ et m établie précédemment.

D'après cela, si un gaz suit la loi de Hirn, la constante μ de l'équation (20) dépend uniquement du coefficient de détente m sans variation de chaleur, que l'on considère habituellement dans la Thermodynamique. Si ce dernier coefficient m est constant entre certaines limites, comme on le suppose ordinairement, μ est constant entre les mêmes limites, et dans ce cas la variation de la chaleur interne est représentée par la relation (20) pour toute transformation arbitraire et finie comprise entre ces limites.

2° *Travail intérieur des gaz.* — On admet généralement que le travail intérieur est nul ou au moins négligeable dans les gaz d'après une expérience imaginée anciennement par Gay-Lussac et répétée depuis avec beaucoup de soin par M. Joule et par M. Regnault. Deux récipients, l'un plein de gaz, l'autre vide, sont plongés dans l'eau et réunis l'un à l'autre par un tube muni d'un robinet. Lorsqu'on ouvre ce robinet, le gaz s'échappe d'un récipient dans l'autre, et l'on n'observe aucune variation de température du liquide calorimétrique. Faut-il conclure de là que le travail intérieur soit nul ou que la méthode calorimétrique n'offre pas la précision suffisante pour mettre en évidence l'existence du travail intérieur dans le gaz soumis à l'expérience?

Lorsqu'un gaz se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail extérieur, nous avons trouvé, en appliquant les formules de la Thermodynamique, abstraction faite de toute hypothèse sur la constitution du gaz, qu'une variation infiniment petite de volume dv entraîne une variation de température dt donnée par la relation (18). Si la température du gaz varie, il y a travail in-

térieur; par conséquent, pour que le travail intérieur soit rigoureusement nul, il faut que dt soit nul ou que le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant soit égal au coefficient de dilatation des gaz parfaits. Or il résulte des expériences de M. Regnault que le coefficient de dilatation sous volume constant varie d'un gaz à l'autre; il faut donc conclure que de tous les gaz dont la dilatation sous volume constant a été étudiée par M. Regnault, un seul au plus peut être dépourvu de travail intérieur. On peut donc être certain que le travail intérieur existe en général dans tous les cas que nous connaissons : un seul de ces gaz au plus peut être dépourvu de travail intérieur. Cette conclusion est d'ailleurs conforme aux expériences de MM. W. Thomson et Joule : le travail intérieur existe dans tous les cas que nous connaissons en général; il est très-faible pour les gaz permanents, il ne peut être rigoureusement nul que pour un seul gaz.

3° *Forces moléculaires dans les gaz.* — On peut admettre, en général, que le travail intérieur soit négligeable dans les gaz permanents, ou même nul dans le cas d'un gaz en particulier; on en déduit ordinairement que les forces moléculaires sont négligeables ou nulles dans les gaz. Cette conclusion est-elle légitime?

Dans l'incertitude où nous sommes aujourd'hui relativement à la nature du travail intérieur, il est difficile d'adopter cette manière de voir; il est aisé de reconnaître qu'elle mène d'ailleurs à des conséquences impossibles, si l'on adopte les idées émises par M. Clausius au sujet du mouvement qui constitue la chaleur.

Si l'on désigne par h la force vive de ce mouvement, proportionnelle à la température absolue, par V le viriel intérieur ou la demi-somme des produits que l'on obtient en multipliant les distances des deux points par la force qui agit entre ces points, par p la pression extérieure, par v le volume du corps, M. Clausius a établi, pour le

mouvement stationnaire d'un système de points matériels ([1]), la relation suivante :

$$h = V + \tfrac{3}{2} pv.$$

Si l'on néglige les forces moléculaires ou le viriel intérieur, on retrouve immédiatement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, que l'on peut regarder comme des approximations ordinairement suffisantes, et dans tous les cas on peut attribuer les écarts que présentent les gaz par rapport à ces lois comme une conséquence de ce que le viriel intérieur aurait alors des valeurs fort petites pour les divers gaz.

Mais il n'est pas permis de négliger le viriel intérieur : M. Clausius a montré, en effet, depuis longtemps ([2]) que le terme $\frac{3}{2} pv$ dans le cas des gaz permanents est environ égal à 0,615 de la force vive h, de sorte que le viriel intérieur est une fraction de h qui est loin d'être négligeable. C'est précisément pour avoir négligé la valeur du viriel ou des forces moléculaires dans la théorie de M. Clausius que l'on est arrivé dans ces derniers temps à accepter pour le rapport des chaleurs spécifiques des gaz permanents le nombre $\frac{5}{3}$, qui est en désaccord formel, non-seulement avec le nombre déduit des expériences sur la vitesse du son, mais encore avec le nombre déduit de l'application du théorème de Carnot aux expériences de M. Regnault sur la chaleur spécifique des gaz sous pression constante.

4° *Détermination de la température absolue et de l'équivalent mécanique de la chaleur.* — La théorie mécanique de la chaleur renferme deux constantes fondamentales, le coefficient de dilatation des gaz parfaits qui sert à fixer l'échelle des températures absolues et l'équi-

---

([1]) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXX, p. 1315.

([2]) *Théorie mécanique de la chaleur*, t. II, p. 216.

valent mécanique de la chaleur. Ces deux constantes sont connues aujourd'hui avec une certaine approximation, mais on n'est pas encore exactement fixé sur leurs valeurs définitives. Le refroidissement éprouvé par une masse de gaz qui se détend sans variation de chaleur et sans effectuer de travail externe est lié d'une manière intime à la détermination de ces deux constantes fondamentales.

On l'a vu précédemment, le gaz se refroidit par la détente sans variation de chaleur et sans travail externe, lorsque le coefficient de dilatation du gaz sous volume constant est supérieur au coefficient de dilatation des gaz parfaits, de sorte que, si l'on prend le coefficient de dilatation de ce gaz sous volume constant pour fixer l'échelle des températures absolues, la valeur de cette température θ' est inférieure à la valeur véritable de la température absolue correspondante.

Pour déterminer l'équivalent mécanique de la chaleur au moyen des deux chaleurs spécifiques d'un gaz, M. R. Mayer suppose que la chaleur consommée par le travail intérieur soit négligeable; on arrive à des valeurs sensiblement concordantes pour les gaz permanents, mais beaucoup trop faibles pour les gaz liquéfiables, tels que l'acide carbonique. Cela tient évidemment à ce que dans les gaz liquéfiables le travail intérieur est beaucoup plus grand que dans les gaz permanents; on peut se demander quelle est l'influence de ce travail intérieur, supposé même très-faible, dans le cas des gaz permanents.

Si l'on désigne par A' la valeur de l'équivalent calorifique du travail, déterminée par la méthode de M. R. Mayer, l'équation qui donne cette valeur est, comme on le sait,

$$C = c + A' p \frac{dv}{dt};$$

d'après l'équation (3), cette dernière relation peut se

mettre sous la forme

$$C = c + A' \frac{pv}{\theta}. \tag{20}$$

D'un autre côté, en désignant par A la véritable valeur de l'équivalent calorifique du travail et en tenant compte de l'équation (13), on a

$$A' = A \frac{T}{\theta'}.$$

Si l'on désigne par E la valeur exacte de l'équivalent mécanique de la chaleur, par E′ la valeur de cet équivalent déduite de l'équation approchée de M. R. Mayer,

$$A = \frac{1}{E}, \quad A' = \frac{1}{E'}.$$

La relation précédente devient alors

$$\frac{E'}{E} = \frac{\theta'}{T}.$$

Lorsque le gaz se refroidit par la détente sans variation de chaleur et sans travail externe, θ' est alors inférieur à T, et par suite E′ est inférieur à E : la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur déduite de la relation (20) est alors trop faible.

SUR LA RÉSISTANCE GALVANIQUE;

PAR M. EDLUND.

[Extrait de la *Théorie des Phénomènes électriques* (1)].

I.

LA RÉSISTANCE GALVANIQUE DÉPEND DE L'INTENSITÉ DU COURANT.

Nous essayerons, en premier lieu, de déterminer ce qu'il faut entendre par l'expression de *résistance galvanique*. Supposons un tuyau dont l'une des moitiés ait la section 1, et dont l'autre présente une section n fois plus grande; supposons, en second lieu, ce tuyau rempli d'un fluide (liquide ou gaz) se trouvant dans un mouvement translatoire imprimé par des forces agissant à l'un des bouts du tuyau. Si maintenant on veut empêcher ou diminuer en un point quelconque le mouvement du fluide par une contre-pression (par exemple au moyen d'un

(1) M. Edlund a publié, en 1871, une *Théorie de l'Électricité* basée sur l'hypothèse d'un seul fluide qui n'est autre chose que l'éther lumineux. Heureux de voir appuyé par une si grande autorité la théorie que je professe depuis 1858 (*voir* ma Leçon d'ouverture au Collége de France dans la *Revue des cours scientifiques*, du 15 décembre 1866), j'ai proposé à la Direction de ces *Annales* d'imprimer le Mémoire de M. Edlund. On le trouvera dans la 4e série, t. XXVIII, p. 201 à 230, pour la première Partie, et p. 230 à 252 pour la seconde Partie.

M. Edlund a donné, en 1874, sous le nom de *Théorie des phénomènes électriques*, une nouvelle édition de son Mémoire avec de très-nombreuses additions. Ce nouveau travail, présenté à l'Académie des Sciences de Stockholm, le 12 novembre 1873, a été publié à part, sous la forme d'une brochure de 73 pages in-4°, chez Norstedt et Söner, à Stockholm, et chez Brockhaus, à Leipzig. Cette brochure, écrite en français, est divisée en vingt-quatre paragraphes. Les neuf premiers sont, à peu de chose près, la reproduction de la première Partie du travail précédent; mais les autres, sauf le paragraphe relatif à l'induction, ne se retrouvent pas dans la seconde Partie et sont entièrement nouveaux. Nous transcrivons ici les §§ 10 et 11, qui servent d'introduction au curieux Mémoire de Physique expérimentale que nous publierons ensuite. (BERTIN.)

piston ou d'une autre manière), il sera nécessaire, pour parvenir *au même effet*, d'employer, dans la partie la plus large du tuyau, une pression n fois plus grande que dans la plus étroite. La diminution de la vitesse du mouvement par le moyen de la contre-pression ne dépend pas de la valeur absolue de cette dernière, mais de sa grandeur par rapport à l'unité de section. Si la contre-pression sur l'unité de section est aussi forte dans la partie la plus large du tuyau que dans la plus étroite, la diminution de l'intensité du courant sera la même dans les deux cas. Il en sera toujours de même, quelle que soit la nature de la résistance, pourvu que le fluide employé soit doué d'une fluidité suffisante pour communiquer une pression égale dans toutes les directions.

Ce qui vient d'être dit a une application directe au courant galvanique. Quelque opinion que l'on puisse avoir sur la nature de l'électricité, tout le monde est d'accord que c'est un fluide auquel ses particules singulièrement mobiles permettent de communiquer la pression dans toutes les directions. La résistance galvanique met un obstacle au mouvement de l'électricité. Elle agit donc comme une pression en sens contraire, répartie d'une manière uniforme sur tous les points de la section du conducteur. Si maintenant deux conducteurs, par exemple deux fils, chacun d'un métal différent et avec des sections différentes, produisent une diminution égale dans l'intensité d'un courant donné, on dit que leur résistance est égale; et l'on sait également, en vertu de ce qui précède, que la contre-pression opposée par chacun d'eux, sur l'unité de la section à la propagation du courant est de même égale. C'est donc exclusivement la contre-pression sur l'unité de section qui peut servir à la détermination de la résistance galvanique. C'est une conséquence des lois hydrodynamiques, et il est impossible de donner une autre interprétation à ce fait, si l'on veut continuer à admettre que la matière électrique est un fluide.

On admettra sans peine que la résistance galvanique peut dépendre de la condition physique et chimique du conducteur; mais on peut de même comprendre aussi, *a priori*, la possibilité de sa dépendance d'autres circonstances. La résistance pourrait être considérée comme provenant de la friction que subissent les molécules d'éther en pénétrant entre les molécules matérielles du conducteur. Nous avons énoncé plus haut que la densité de l'éther libre est égale chez tous les corps. L'unité de volume contient donc une égale quantité d'éther libre. Si nous supposons maintenant qu'un courant venant d'un conducteur ayant la section 1 passe à un autre conducteur où la section est n fois plus grande, n fois autant de molécules d'éther sur chaque section se mettront en mouvement, car il est impossible de penser qu'il reste d'autre éther libre au repos que la quantité relativement insignifiante qui se montre sous la forme de tension électroscopique. Or, l'intensité électrique étant la même dans le fil le plus mince et dans le plus épais, la vitesse dans le fil le plus épais doit être n fois plus petite que dans le plus mince. Dans ce dernier, chaque particule d'éther parcourt, pendant l'unité de temps, un chemin n fois plus long que dans le premier. Il n'existe donc *a priori* aucune impossibilité à ce que la résistance soit plus grande dans un cas que dans l'autre, vu que la résistance peut dépendre de la vitesse. Ce qui se passe en réalité à cet égard, nous le savons par l'expérience, laquelle montre que la résistance galvanique est en proportion inverse de la section du conducteur.

Supposons un seul fil conducteur f avec la section 1, et en outre un nombre n d'autres fils conducteurs f_0, f_1, $f_2, \ldots$, d'une matière, d'une section et d'une longueur égales à celles du précédent, placés les uns à côté des autres. Supposons ensuite qu'un seul et même courant i passe par le fil f, puis simultanément par les n fils f_0, f_1, $f_2, \ldots$, placés les uns à côté des autres. Chacun de ces der-

niers devra donc être parcouru par un courant égal à $\frac{1}{n}i$. Or nous savons par l'expérience que la résistance à vaincre par le courant pour traverser simultanément les n fils $f_0, f_1, f_2, \ldots$ constitue $\frac{1}{n}$ de la résistance à vaincre quand le courant traverse f. D'après l'exposé ci-dessus, la contre-pression sur l'unité de section des n fils sera de même $\frac{1}{n}$ de la contre-pression dans le fil unique f, la résistance étant exclusivement déterminée par la grandeur de la contre-pression sur l'unité de la section. Il en résulte donc que, dans chacun des n fils $f_0, f_1, f_2, \ldots$, la résistance sera, dans le cas actuel, $\frac{1}{n}$ de ce qu'elle est en f. Nous arrivons ainsi au résultat inattendu que *la résistance galvanique est proportionnelle à l'intensité du courant.*

Ce résultat se trouve en opposition directe avec l'opinion généralement admise jusqu'ici, d'après laquelle la résistance est indépendante de l'intensité du courant; mais, si l'on veut continuer à soutenir cette opinion, il faudra de même, par suite de ce qui précède, admettre que le fluide que nous nommons *électricité* est soumis à de tout autres lois de mouvement que les autres fluides à nous connus. Il sera, au reste, démontré, dans les pages suivantes, que, quoique la thèse formulée soit en contradiction avec l'opinion commune, elle ne l'est nullement avec les résultats expérimentaux sur lesquels on a cru pouvoir fonder cette opinion.

Par suite tant des résultats de l'expérience que de la considération théorique donnée ci-dessus, nous avons donc, comme expression de résistance r dans un conducteur de longueur 1 et de section a, parcouru, par le courant i,

$$r = \frac{ki}{a} = r_0 i,$$

où k est une constante dépendant de la nature chimique et physique du conducteur et de la température. La constante k est évidemment la résistance dans un conducteur de section 1 et de longueur 1, parcouru par le courant 1; $\frac{i}{a}$ est l'intensité du courant sur l'unité de section; r_0, ou, en d'autres termes, ce que l'on a nommé jusqu'ici la *résistance galvanique*, n'est rien autre que la résistance pour l'unité de l'intensité du courant. Afin de distinguer cette résistance des autres, nous la nommons dans la suite *résistance principale*.

Nous avons fait voir, dans ce qui précède, que, si la résistance était indépendante de l'intensité du courant, il faudrait admettre que le fluide électrique suit d'autres lois hydrodynamiques que les autres fluides connus. En admettant que la résistance est indépendante de l'intensité du courant, on tombe, en outre, dans la contradiction que voici. La force électromotrice est active pendant toute la durée du courant : si le conducteur n'apportait aucun obstacle au mouvement produit par la force électromotrice, suivant les principes mécaniques ordinaires, ce mouvement serait en augmentation incessante; c'est-à-dire que l'intensité du courant doit incessamment augmenter aussi longtemps que la force électromotrice agit. Si, par contre, le conducteur oppose au mouvement une résistance indépendante de l'intensité du courant, il peut se présenter deux cas : ou cette résistance est égale ou supérieure à l'accélération produite par la force électromotrice, ou elle est inférieure à cette accélération. Or il ne peut évidemment se former de courant dans le premier cas, et, dans le second, l'intensité du courant devra subir une augmentation incessante. Il est impossible, avec cette manière de voir, que l'intensité du courant soit constante, les principes mécaniques ordinaires demeurant admis. Si, d'autre part, contre toute analogie avec le reste de la matière, on veut refuser l'inertie au fluide électrique,

sans doute cette contradiction peut se résoudre. Une force accélératrice qui agit sur une masse matérielle dépourvue d'inertie, c'est-à-dire s'arrêtant immédiatement, dès que la force a cessé d'agir, ne peut communiquer à cette masse une vitesse accélérée. Comme l'a signalé M. Clausius, on a fait en réalité, dans la déduction de la loi de Ohm, la supposition tacite que la masse électrique est dépourvue d'inertie, ou que cette inertie est trop petite pour qu'il soit nécessaire d'y avoir égard. On a pu expliquer ainsi la constance de l'intensité du courant, tout en admettant que la résistance en est indépendante; mais attribuer au fluide électrique des qualités parfaitement étrangères au reste de la matière et paraissant en contradiction avec la nature générale de celle-ci est une chose à laquelle on n'est en aucune façon autorisé.

Nous appellerons encore à cet égard l'attention sur le fait suivant : comme on le sait, un courant galvanique se partage entre deux conducteurs en raison inverse de leur résistance. Si maintenant la résistance était effectivement constante, comme on l'a admis jusqu'ici, et supérieure dans l'un des conducteurs, mais inférieure dans l'autre, à la force accélératrice, le courant devrait exclusivement passer par ce dernier. On aurait en effet un résultat tout à fait analogue à ce qui se passerait si, par une conduite hydraulique d'une certaine section, se partageant en deux branches de la même section, on poussait un liquide au moyen d'une pression appliquée à l'extrémité de la conduite principale. Si l'on appliquait à l'une des branches une pression supérieure et à l'autre une pression inférieure à celle appliquée à la conduite principale, le liquide passerait exclusivement par la dernière branche. L'opinion que la résistance galvanique est indépendante de l'intensité du courant se montre donc ici de même en contradiction avec l'expérience. La question revêt un tout autre aspect si la résistance est proportionnelle à l'intensité du courant. Comme nous le verrons plus tard, la répartition

se fera dans ce cas-là de la manière qu'enseigne l'expérience.

Or si, comme nous avons essayé de le montrer, la résistance est effectivement proportionnelle à l'intensité du courant, on se demandera peut-être comment cette circonstance a échappé si longtemps à l'attention dans la détermination de la résistance des conducteurs. La cause en est très-simple. Quand il s'agit de déterminer la résistance d'un conducteur, on procède de l'une des deux manières suivantes : ou l'on introduit le conducteur dans le circuit unique d'une pile galvanique, et la diminution qui en résulte dans le courant est comparée avec la diminution produite par un autre conducteur à résistance connue; ou l'on divise le courant en deux branches, comme c'est le cas, si l'on se sert du galvanomètre différentiel ou du pont de Wheatstone. Dans le premier cas, on emploie la formule de Ohm pour calculer la résistance cherchée, et dans le second les formules indiquent la répartition du courant entre deux conducteurs. Or, comme nous le verrons dans la suite, il n'entre dans toutes ces formules d'autres résistances que celles appartenant à l'unité d'intensité du courant. Ainsi, dans les méthodes employées, on a toujours comparé les résistances à la même intensité du courant, savoir à l'intensité 1, et il est impossible de tirer d'une comparaison pareille la conclusion que la résistance varie avec l'intensité du courant. C'est donc exclusivement par la voie théorique que l'on peut résoudre la question de la dépendance dans laquelle la résistance galvanique se trouve de l'intensité du courant.

II.

LOI DE OHM.

La force électromotrice se mesure, comme toutes les autres forces motrices, par l'accélération qu'elle est à

même de donner, dans l'unité de temps, à l'unité de masse. En établissant cette admission, à laquelle on est autorisé dans toutes les circonstances, la loi de Ohm se déduit sans peine des principes mécaniques ordinaires. Nous allons toutefois montrer préalablement que la force électromotrice est indépendante de l'intensité du courant.

La force électromotrice agit avec une égale intensité sur chaque point de la surface de contact électromotrice. La valeur totale de cette force croît par conséquent proportionnellement à l'étendue de la surface précitée. Il est évident, en outre, que la force agit non-seulement sur les molécules d'éther qui se trouvent à la surface même du contact, mais qu'elle s'étend aussi à celles placées à une distance très-petite de cette même surface. Désignons maintenant par E l'accélération que, sur chaque unité de surface, la force électromotrice est à même de donner à la masse d'éther dans l'unité de temps. Figurons-nous, en premier lieu, un courant assez fort pour que l'unité de masse passe, dans l'unité de temps, par chaque unité de la surface de contact. Chaque unité de masse aura donc reçu l'accélération E. Si l'on nomme n l'étendue de la surface de contact, nE constituera par conséquent, dans ce cas, la valeur totale de la force électromotrice. Supposons, en second lieu, la surface de contact traversée, dans l'unité de temps, par une masse d'éther p fois plus grande que précédemment, et pouvant en conséquence être exprimée par pn. L'éther ayant la même densité dans un courant faible que dans un courant intense, la vitesse sera p fois plus grande dans ce cas. Chaque particule de la masse d'éther subit donc l'action de la force électromotrice pendant un espace de temps qui constitue $\frac{1}{p}$ du temps d'action du premier cas. L'accélération acquise n'est donc que $\frac{E}{p}$. En multipliant par la masse pn, on aura la totalité de la force électromotrice

égale à nE. Ainsi la force électromotrice peut s'exprimer par nE, que le courant soit fort ou qu'il soit faible.

Si m représente la totalité de la résistance principale, et i l'intensité du courant, la résistance totale est mi. Cela ne signifie rien autre chose que la contre-pression opposée, sur l'unité de section, par la résistance à la propagation du courant. Ainsi l'on aura nmi pour la valeur totale de la contre-pression sur la surface de contact grande de n unités. Soit L la longueur totale du circuit; on obtient de la sorte l'équation du mouvement

$$L\frac{di}{dt} = nE - nmi \text{ (}^1\text{)},$$

d'où

$$i = \frac{E}{m}\left(1 - e^{-\frac{nmt}{L}}\right).$$

Dès que le courant est devenu constant, on a

$$i = \frac{E}{m}.$$

Il suit donc de là que la force électromotrice représentée dans la formule de Ohm est indépendante de l'étendue de surface de l'électromoteur; ce qui, comme on le sait, est conforme à l'expérience.

---

(1) La longueur L du circuit étant égale à la somme de toutes ses parties l_1, l_2, l_3, l_4,..., et celles-ci ayant les sections respectives a_1, a_2, a_3, a_4,..., le volume total du conducteur sera $a_1 l_1 + a_2 l_2 + a_3 l_3$,..., et l'on obtiendra, en multipliant cette somme par δ, la masse entière de l'éther en mouvement. Si maintenant l'augmentation de la vitesse pendant le temps dt est respectivement dh_1, dh_2, dh_3,..., le total de la masse d'éther recevra, pendant le temps dt, dans la quantité du mouvement, une augmentation exprimée par $(a_1 l_1 dh_1 + a_2 l_2 dh_2 + a_3 l_3 dh_3 + \ldots)\,\delta$. Or $\delta a_1 dh_1 = \delta a_2 dh_2 = \delta a_3 dh_3 = di$; d'où, par conséquent, l'augmentation totale de la quantité de mouvement de l'éther sera Ldi.

DÉMONSTRATION EXPÉRIMENTALE QUE LA RÉSISTANCE GALVANIQUE DÉPEND DU MOUVEMENT DU CONDUCTEUR ;

Par M. E. EDLUND,
Professeur de Physique à l'Académie royale des Sciences de Suède.

Mémoire présenté à l'Académie royale des Sciences, le 12 mai 1875.

I.

Dans ma *Théorie des phénomènes électriques*, j'essayais de démontrer par la voie de la déduction que la résistance galvanique est proportionnelle à l'intensité du courant (1). Ce résultat de la recherche théorique est en opposition directe avec l'opinion, admise jusqu'ici, d'après laquelle la résistance galvanique serait indépendante de l'intensité du courant. Une étude plus exacte des faits amène toutefois à constater que cette opinion manque de tout appui réel dans les recherches expérimentales faites jusqu'à ce jour. J'ai prouvé, dans le travail mentionné ci-dessus, que les méthodes employées jusqu'ici pour mesurer la résistance galvanique laissent totalement indécise la question de savoir laquelle des deux opinions indiquées est la juste. Pour déterminer expérimentalement si la résistance galvanique est, comme on l'a admis, indépendante de l'intensité du courant ou si elle y est proportionnelle, comme l'exige la théorie proposée par moi, j'ai fait les expériences suivantes.

Soit i l'intensité du courant, a la section du conducteur,

(1) *Voir* le Mémoire précédent, p. 342.

δ la masse d'éther libre par unité de volume du conducteur, masse qui, suivant la théorie, peut être supposée constante et invariable quand il est question d'un courant galvanique, et h la vitesse de l'éther : i sera égal à δah d'après la théorie précitée. Cela veut dire, en d'autres termes, que l'intensité du courant se mesure par la quantité d'éther qui, pendant l'unité de temps, passe par la section a. C'est ce que j'ai nommé la *mesure mécanique* de l'intensité du courant. Soit r_0 la résistance dans l'unité de longueur du même conducteur quand il est traversé par un courant dont l'intensité est égale à l'unité : r_0 désigne alors la résistance dans la signification admise jusqu'ici, et que j'ai nommée *résistance principale* pour la distinguer des résistances qui ont lieu à d'autres intensités de courant. Si maintenant r signifie la résistance dans l'unité de longueur du même conducteur, quand il est traversé par un courant de l'intensité i, on aura, d'après la même théorie, $r = r_0 i$, ou, en éliminant i, $r = r_0 \delta ah$. Ainsi, d'après la théorie énoncée, la résistance r est proportionnelle à la vitesse relative h entre les molécules de l'éther et celles du conducteur. Si, par conséquent, le conducteur reçoit une vitesse h_1 dans la même direction que celle de l'éther, la résistance r en sera diminuée, et deviendra égale à $r_0 \delta a\,(h - h_1)$. Si le conducteur se meut au contraire avec la même vitesse dans une direction opposée à celle de l'éther, la résistance augmente et devient égale à $r_0 \delta a\,(h + h_1)$.

D'après la théorie, quand l'intensité du courant est devenue constante, la force électromotrice doit être égale à la somme de toutes les résistances. Soit E la force électromotrice d'une pile dont la résistance principale est R_0 ; soit en outre r_0 la résistance principale du conducteur unissant les pôles de la pile, et i l'intensité du courant. On aura alors

$$E = R_0 i + r_0 i,$$

d'où l'on obtient

$$i = \frac{E}{R_0 + r_0}.$$

Si maintenant le conducteur, dont la résistance principale est r_0, reçoit un mouvement h_1, soit dans la même direction ou dans une direction opposée à celle du courant d'éther, on aura, d'après ce qui précède, l'intensité du courant obtenue étant désignée par i_1,

$$E = R_0 i_1 + r_0 (i_1 \mp \delta a h_1),$$

d'où

$$i_1 = \frac{E \pm r_0 \delta a h_1}{R_0 + r_0}.$$

La différence entre ces deux courants sera donc

(1) $$i - i_1 = \frac{\mp r_0 \delta a h_1}{R_0 + r_0}.$$

La différence produite dans l'intensité du courant par la mise en mouvement du conducteur est donc proportionnelle à la vitesse h_1 et à la section a de ce dernier. Si la résistance R_0 est assez petite pour pouvoir être négligée en comparaison de r_0, cette même différence sera indépendante de la résistance.

Il semble, à première vue, que la vitesse h_1, qui peut être communiquée de manière ou d'autre au conducteur, est si petite en comparaison de la vitesse h de l'éther, que la différence $i - i_1$ est totalement inappréciable, même avec l'emploi du galvanomètre le plus sensible. L'explication donnée par moi [1], sur les courants diaphragmiques de Quincke, indique cependant qu'il doit être possible d'observer la différence en question. Je résolus, pour cette raison, de soumettre le résultat théorique à une épreuve expérimentale.

---

[1] *Théorie des phénomènes électriques*, p. 56.

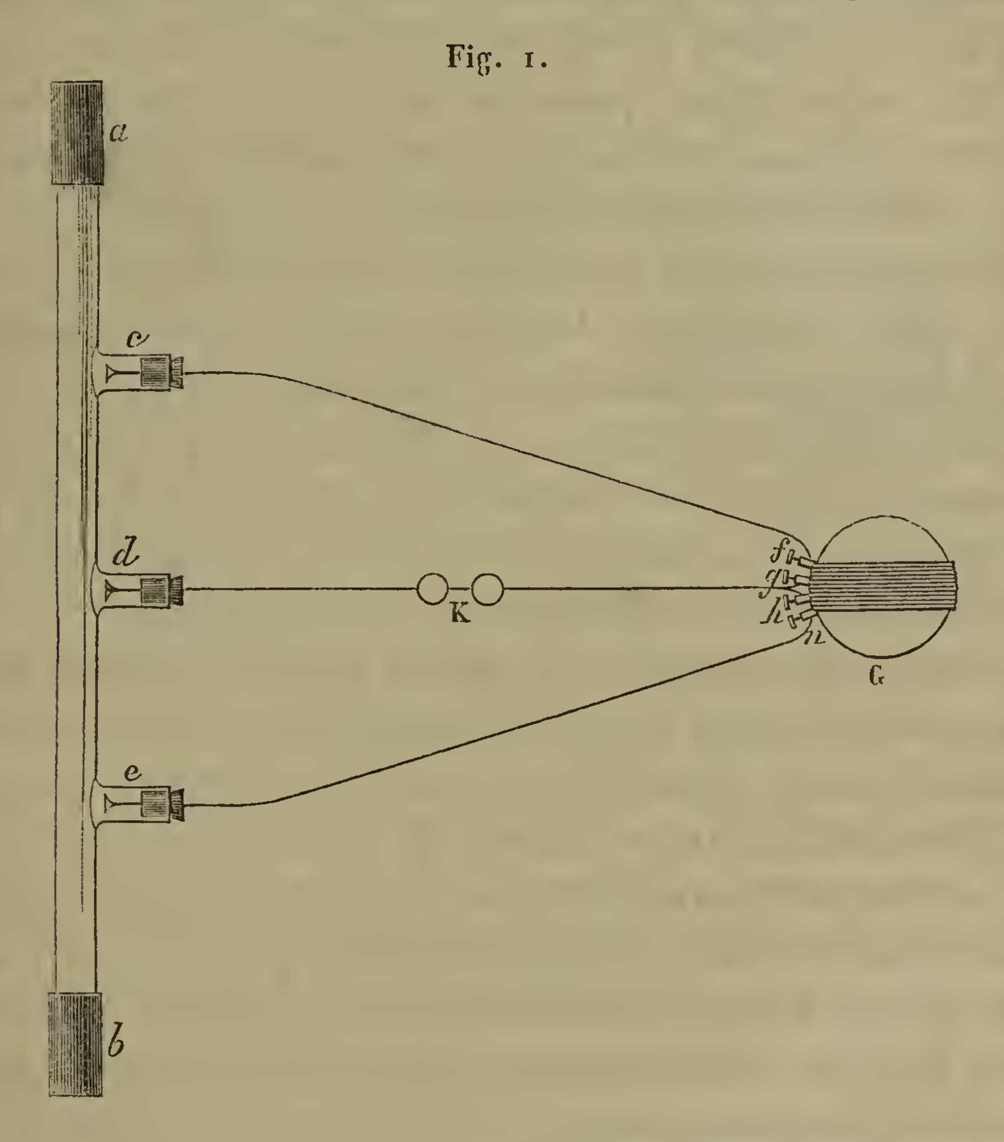
II.

Il faudrait des agencements mécaniques spéciaux pour donner à un conducteur solide la vitesse nécessaire à ces expériences. J'ai donc employé pour conducteurs des liquides faciles à mettre dans un mouvement suffisamment rapide; mais il en résulte deux inconvénients, dont il est nécessaire d'éliminer l'influence nuisible par des mesures convenables. L'un de ces inconvénients, c'est la polarisation galvanique des plaques polaires par lesquelles le courant galvanique communique avec la colonne de liquide qu'il s'agit de mettre en mouvement. Le second inconvénient consiste dans la difficulté qu'il y a à rendre les deux plaques polaires assez égales, au point de vue galvanique, pour que l'inégalité qui peut exister entre elles ne donne pas naissance à un courant galvanique quand les plaques polaires sont introduites dans le liquide. Cependant, ni la polarisation ni la différence entre les plaques polaires n'auraient une bien grande importance, si elles ne subissaient une modification quand le liquide est mis en mouvement; or il est facile de se convaincre qu'une modification pareille se produit effectivement. On ne peut donc exécuter ces expériences en faisant passer un courant galvanique par une colonne de liquide, puis en mesurant l'intensité du courant obtenu quand la colonne est au repos, et ensuite quand elle a été mise en mouvement; car, comme la polarisation et les différences entre les plaques polaires se modifient quand la colonne de liquide est mise en mouvement, la différence entre les deux intensités de courant peut dépendre tout aussi bien de cette modification que d'une modification dans la résistance de la colonne de liquide.

Après que quelques méthodes proposées d'observation, dont je ne crois pas nécessaire de rendre compte ici,

eurent été mises à l'essai et trouvées peu propres au but visé, je m'arrêtai au procédé suivant, qui fournit des résultats certains : *ab* est un tube de verre cylindrique, à diamètre partout égal, muni des trois tubes latéraux *c*, *d* et *e* (*fig.* 1). La distance entre *c* et *d* est égale à celle

Fig. 1.



entre *d* et *e*. Dans chacun de ces tubes latéraux est fixé, au moyen d'un liége et de cire d'Espagne, un fil d'or portant à son extrémité un petit disque rond de même métal. A chaque extrémité du tube de verre est une douille en laiton, à pas de vis, qui peut être vissée au tube par lequel le liquide devant servir à l'expérience entre dans le tube de verre. G représente le magnétomètre employé, dont les aiguilles aimantées sont autant que possible astatiques, et suspendues à un mince fil d'argent par la torsion duquel le système reçoit une position d'équilibre déterminée. Cette

position est presque indépendante des modifications que subit la déclinaison du magnétisme terrestre, vu que la position d'équilibre du système est principalement déterminée par la force de torsion du fil d'argent. Le temps d'oscillation du système comporte environ vingt-huit secondes, et un épais fourreau de cuivre, qui environne l'une des aiguilles magnétiques, provoque un décroissement si considérable des oscillations, que le système reprend bientôt sa position d'équilibre. La lecture se fait à la manière ordinaire, au moyen d'une lunette et d'une échelle. Quoique l'on pût, sans doute, donner par un autre agencement une plus grande sensibilité à l'instrument, il présente, par contre, le grand avantage que la position d'équilibre est presque invariable et indépendante de la position du plan de déclinaison du magnétisme terrestre, ce qui a été d'une utilité patente dans les expériences en question.

J'employai dans ces expériences deux couches de fils de l'instrument, dans lesquelles le nombre des tours et la résistance étaient égaux. Les extrémités des fils de l'une des couches étaient unies aux vis de pression f et g, et les extrémités de l'autre à h et n. En K était placée une pile dont l'un des pôles se trouvait relié à g et à h, et l'autre à la plaque d'or du tube latéral intermédiaire d. Les plaques d'or des tubes latéraux c et e étaient reliées à f et n par des fils conducteurs.

Si l'on remplit le tube de verre d'un liquide, et que ce dernier soit au repos, le courant de la pile se divise entre les deux circuits, et les deux parties du courant traversent en sens inverse les couches de fils du magnétomètre. Les résistances dans les deux circuits sont aussi égales qu'il est possible de les rendre, et la polarisation dans l'un des circuits doit être de même aussi grande que dans l'autre, vu que la polarisation de la plaque d'or dans le tube latéral intermédiaire agit avec une force égale sur les deux parties du courant, et que la polarisation des deux plaques

polaires extérieures est de la même espèce et doit en outre avoir la même force. Les deux parties du courant devront donc être d'intensité égale, et, par conséquent, leur action sur le magnétomètre se neutralisera nécessairement. Les expériences montrèrent aussi que le courant galvanique ne modifiait la position d'équilibre que d'un très-petit nombre de divisions d'échelle.

Quand le liquide entre en mouvement, par exemple, de *a* à *b*, l'une des deux parties du courant galvanique suit la même direction que le liquide en mouvement, mais l'autre partie va en sens inverse de ce liquide. Si le pôle positif de la pile est uni à la plaque polaire du tube latéral intermédiaire, la partie du courant *de* va dans la même direction que le courant du liquide, et la partie *cd* dans la direction inverse. C'est l'inverse qui a lieu par contre quand le pôle négatif est uni à la plaque polaire précitée. Si maintenant, comme l'exige la théorie, la résistance est dépendante du mouvement du liquide, les deux parties du courant ne seront plus d'égale grandeur, et le magnétomètre devra par suite donner une déviation dont il est facile de prévoir la direction; mais il existe aussi une autre cause de la variation éventuelle de la position d'équilibre de l'aiguille aimantée. Quand le courant du liquide entre en mouvement, la force de la polarisation se modifie sur les trois plaques polaires. La modification de la polarisation de la plaque polaire intermédiaire n'exerce évidemment aucune influence sur l'intensité *relative* des deux parties du courant, vu que cette plaque polaire est commune à ces deux parties, et qu'une modification dans la polarisation de celle-ci exerce par conséquent une action égale sur toutes les deux. Une modification dans la polarisation de la plaque polaire intermédiaire n'apporte donc aucune modification à la position d'équilibre du système d'aiguilles; mais il n'en est pas de même des deux plaques polaires extérieures. Quoiqu'elles aient la même grandeur et la

même forme, et qu'elles soient soumises de la même façon à l'action du courant de liquide, il est possible, cependant, qu'il existe à ces égards une légère différence entre elles, et qu'en conséquence la modification provoquée dans leur polarisation par l'écoulement du liquide varie légèrement d'une plaque à l'autre. Il existe dans toutes les circonstances une différence entre ces plaques polaires, et cette différence, c'est que, tandis que le liquide s'écoule, la plaque polaire supérieure subit une pression plus grande que l'inférieure. On peut donc s'attendre à ce que, quand le liquide commence à s'écouler, l'aiguille aimantée donne une petite déviation par suite de ce que la polarisation à l'une des plaques polaires extérieures varie un peu plus ou un peu moins qu'à l'autre. On a cependant la possibilité de rendre aussi petite que l'on voudra la déviation qui peut être produite par la modification de polarisation des deux plaques polaires extérieures. Comme on le verra plus loin, on n'aura qu'à employer dans ce but des liquides offrant une résistance galvanique suffisante. Les expériences faites démontrent au reste avec certitude que la direction de la déviation est exclusivement déterminée par le fait que la résistance du liquide diminue quand il se meut dans la direction du courant galvanique, et que cette résistance augmente quand le liquide se meut dans une direction opposée.

Voici quels furent à cet égard les résultats des expériences : si le pôle positif de la pile était uni à la plaque d'or du tube latéral intermédiaire, on obtenait, dès que le liquide commençait à couler dans la direction de *a* à *b*, une déviation indiquant que la partie du courant galvanique qui traversait la colonne de liquide *de*, c'est-à-dire la partie de ce courant ayant la même direction que le courant du liquide, était plus intense que l'autre. Cela pouvait provenir, soit de ce que la résistance était plus petite dans la colonne de liquide *de* et plus grande dans la colonne *cd*,

que quand le liquide était au repos ; soit peut-être aussi de ce que, par suite du mouvement du liquide, la polarisation de la plaque polaire en *e* était plus faible que celle de la plaque en *c*.

Si cette dernière éventualité est la réelle, elle doit être due à ce que les plaques polaires des tubes latéraux *c* et *e* diffèrent légèrement entre elles aux points de vue de la grandeur, de la forme ou de la position, ou aussi à l'inégalité de la pression à laquelle sont soumises ces plaques polaires quand le liquide commence à couler. Ainsi l'on ne peut tirer d'une seule expérience une déduction certaine relative à la dépendance où la résistance se trouve du mouvement du liquide. — La position du tube fut ensuite renversée de manière que le liquide s'écoulât par le tube de *b* à *a*, toutes les autres circonstances restant égales. Le tube ayant cette position, le magnétomètre donna une déviation en sens inverse de la première, indiquant par là que la partie du courant galvanique allant de *d* à *c*, c'est-à-dire la partie du courant qui suivait maintenant la même direction que le courant du liquide, devenait plus forte que l'autre. Il suit de ces deux expériences que la différence qui peut-être existait entre les deux plaques polaires extérieures, aux points de vue de la grandeur, de la forme ou de la position, et que la différence de polarisation fondée là-dessus n'exercent aucune influence sur la *direction* de la déviation. Lorsque, comme dans la première expérience, le courant du liquide allait de *a* à *b*, mais que le pôle négatif de la pile et non son pôle positif se trouvait en relation avec la plaque polaire du tube latéral intermédiaire, on obtenait une déviation indiquant que la partie du courant galvanique qui traversait la colonne *cd*, c'est-à-dire la partie de ce courant allant dans la direction du courant de liquide, était plus forte que l'autre. Ainsi, dans les deux premières expériences, le courant le plus fort passait entre la plaque polaire intermédiaire et celle des

deux plaques extérieures exposées à la *moindre* pression de la colonne de liquide en mouvement; dans la dernière expérience, au contraire, la partie de courant la plus forte passa entre la plaque polaire intermédiaire et celle des deux plaques extérieures exposée à la *plus grande* pression; par conséquent, la différence de pression n'a pu avoir aucune influence médiate ou immédiate sur la direction de la déviation. Il se montra par contre, dans toutes les expériences, que la partie la plus forte du courant était toujours celle qui suivait la même direction que le courant liquide. Ainsi les expériences ont prouvé que le phénomène en question ne peut être attribué à une autre cause qu'à celle que la résistance devient moindre si le conducteur se meut dans la même direction que le courant galvanique, mais plus grande si son mouvement suit une direction inverse.

Pour que les déviations soient régulières, il est nécessaire que le liquide employé possède une très-grande résistance. Le calcul suivant montre l'effet de cette résistance.

Nommons r la somme des résistances principales dans la colonne de liquide *cd*, dans le fil conducteur *cf* et dans l'une des couches de fil entourant le magnétomètre; désignons la somme des résistances dans la colonne *de*, dans le fil conducteur *en* et dans l'autre couche de fils du magnétomètre par $r+\rho$, où ρ est une très-petite quantité, vu que les résistances ont été rendues aussi égales que possible. Si l'on suppose que le pôle négatif de la pile est uni à la plaque d'or du tube latéral intermédiaire, et si le liquide est de l'eau, cette plaque se recouvre d'hydrogène, dont la force électromotrice de polarisation peut être désignée par ω. Les deux plaques polaires extérieures se recouvrent par contre d'oxygène, dont la force électromotrice sur la plaque polaire du tube c peut être désignée par s, et sur la plaque polaire du tube e par $s+\sigma$, où σ est une quantité très-petite, vu que la polarisation sur ces plaques polaires

doit être à peu près la même. Désignons par i la partie du courant qui traverse la colonne de liquide cd, et par i_1 la partie de ce même courant qui passe par de. Nommons en dernier lieu E la force électromotrice de la pile, R la résistance principale dans la partie non divisée de la conduite, et I l'intensité totale du courant. Nous aurons alors, d'après les lois de Kirchhoff, pour la division du courant entre plusieurs conducteurs,

$$E - (\omega + s) = RI + ir,$$
$$E - (\omega + s + \sigma) = Ri + i_1(r + \rho)\ldots,$$
$$I = i + i_1;$$

d'où l'on obtient, par élimination,

$$(2) \qquad i_1 = \frac{Er - R\sigma - r(\omega + s + \sigma)}{2Rr + r^2 + R\rho + r\rho},$$

$$(3) \qquad i = \frac{E(r + \rho) + R\sigma - (r + \rho)(\omega + s)}{2Rr + r^2 + R\rho + r\rho},$$

et par conséquent

$$(4) \qquad i - i_1 = \frac{E\rho + 2R\sigma + r\sigma - \rho\omega - \rho s}{2Rr + r^2 + R\rho + r\rho}.$$

Cette différence $i - i_1$ détermine la position d'équilibre de l'aiguille aimantée quand le liquide est au repos. Si le liquide entre en mouvement, s se change en $s + \beta$, et $s + \sigma$ en $s + \sigma + \beta_1$, et enfin ω en $\omega + \pi$. Si nous nommons alors i' le courant qui traverse la colonne cd, et i'_1 celui qui passe par de, on obtient de la même façon

$$(5) \quad i'_1 = \frac{Er + R\beta - R\sigma - R\beta_1 - r(\omega + \pi + s + \sigma + \beta_1)}{2Rr + r^2 + R\rho + r\rho}$$

et

$$(6) \quad i' = \frac{E(r + \rho) + R\sigma + R\beta_1 - R\beta - (r + \rho)(\omega + \pi + s + \beta)}{2Rr + r^2 + R\rho + r\rho};$$

par conséquent

$$(7)\quad i' - i'_1 = \frac{E\rho + 2R\beta_1 - 2R\beta + 2R\sigma + r\sigma + r\beta_1 - r\beta - \rho(\omega + \pi + s + \beta)}{2Rr + r^2 + R\rho + r\rho}.$$

En retranchant la première différence (4) de la dernière (7), on reçoit l'expression de la déviation qui serait produite exclusivement par la modification de la polarisation quand le liquide entre en mouvement. On obtient de cette manière

$$(8)\quad (i' - i'_1) - (i - i_1) = \frac{2R(\beta_1 - \beta) + r(\beta_1 - \beta) - \rho\pi + \rho\beta}{2Rr + r^2 + R\rho + r\rho}.$$

Mais ρ est une quantité si petite, que $\rho\pi$, $\rho\beta$, $R\rho$ et $r\rho$ peuvent être négligés. La déviation u, qui provient exclusivement de la modification de la polarisation par le mouvement du liquide, deviendra de la sorte

$$(9)\qquad u = \frac{\beta_1 - \beta}{r}.$$

Cette déviation est donc en raison inverse de la résistance du liquide. Pour ce qui concerne, par contre, la déviation due à la modification de la résistance quand le liquide entre en mouvement, on voit, sans explication ultérieure de l'équation (1), qu'elle est presque indépendante de la résistance du liquide. En choisissant pour les expériences des liquides doués d'une résistance suffisante, il est donc possible d'écarter l'effet nuisible de la polarisation sans diminuer par là la déviation résultant de la modification de la résistance par suite du mouvement du liquide. Au reste, la même équation (1) indique que la déviation en question est proportionnelle à la section du tube de verre et à la vitesse du liquide, mais indépendante de l'intensité du courant galvanique.

Du grand nombre d'observations faites de la manière indiquée ci-dessus, il suffira de communiquer les suivantes.

III.

Je me servis dans mes expériences d'un vase de cuivre cylindrique, étamé, à parois solides et d'une capacité d'environ 25 litres. Le côté supérieur de ce vase formait une demi-sphère, et était muni de trois ouvertures. Dans l'une des ouvertures était fixé un robinet, communiquant par un tube en plomb avec une pompe de compression. Un manomètre pouvait être vissé à l'une des autres ouvertures pour la détermination de la pression. Cette même ouverture servait aussi à remplir en partie le vase de liquide, après que le manomètre avait été dévissé. La troisième ouverture était occupée par un tube de cuivre muni d'un robinet. La partie de ce tube qui pénétrait dans le vase descendait presque jusqu'au fond de ce dernier. La partie du même tube située en dehors était ployée en demi-cercle immédiatement au-dessus du côté supérieur du vase; ainsi le reste du tube avait une position verticale et presque parallèle au flanc du vase. A l'extrémité de ce tube était vissé le tube de verre qui a été décrit ci-dessus, et par lequel le liquide coulait dans un récipient en verre ou en bois placé en dessous. Avant chaque expérience, de l'air était comprimé dans l'espace libre du vase au-dessus du liquide, jusqu'à ce que l'on atteignît une pression de 2 ou 3 atmosphères au-dessus de la pression atmosphérique extérieure. Quand le liquide commençait à s'écouler, et que par conséquent l'espace libre du vase s'agrandissait, la pression diminuait. Aucune mesure n'avait été prise pour rendre cette pression constante. La vitesse d'écoulement du liquide subissait donc aussi une diminution successive pendant la marche de l'expérience. Cela n'amenait aucun inconvénient, selon moi, puisque ces recherches avaient simplement pour but de démontrer expérimentalement que la résistance dépend du mouvement du conducteur, mais non d'examiner en détail la loi de cette dépendance.

Expériences avec de l'eau distillée.

Première expérience. — Le diamètre du tube de verre mesurait $5^{mm},5$, et la distance entre les tubes latéraux, 70 millimètres. La longueur totale du tube était d'environ 270 millimètres. Les plaques d'or étaient placées dans les tubes latéraux de façon à se trouver à la distance de 1 centimètre de la surface voisine intérieure du tube vertical.

J'essayai premièrement si un courant galvanique naissait de la seule circonstance que l'eau commençait à couler, sans qu'une pile eût été placée en K, la plaque d'or du tube intermédiaire ayant été mise en communication directe avec g et h au moyen d'un simple fil conducteur. Comme on s'y pouvait attendre, il fut impossible de constater le moindre indice d'un courant semblable.

Une pile de deux éléments de Daniell fut maintenant placée en K. La position d'équilibre que prenaient les aiguilles quand le tube de verre était rempli d'eau au repos ne différait que de quelques divisions d'échelle de la position obtenue quand le tube était vide, et qu'en conséquence aucun courant ne passait par les tours du magnétomètre. Je désigne, dans ce qui suit, par A la position d'équilibre des aiguilles quand le tube était rempli d'eau au repos : par B, la division d'échelle à laquelle, l'eau étant mise en mouvement, les aiguilles retournaient après avoir fait leur déviation, et par D la différence entre A et B, c'est-à-dire la déviation obtenue.

Le pôle négatif mis en communication avec la plaque intermédiaire, le courant d'eau suit la direction de a à b :

A.	B.	D.
617,0	619,0	2,0
617,0	618,8	1,8
617,0	619,2	2,2
	Moyenne...	2,0

La déviation montra que la partie du courant galvanique qui passait de *c* à *d*, et par conséquent dans la même direction que le courant d'eau, était plus forte que l'autre.

Le tube de verre fut maintenant renversé de manière que le courant d'eau le traversât dans la direction de *b* à *a*, toutes les autres circonstances restant les mêmes :

A.	B.	D.
618,0	616,0	2,0
618,1	615,9	2,2
618,0	615,9	2,1
	Moyenne...	2,1

Ainsi la déviation eut lieu cette fois-ci du côté opposé, indiquant par là que la partie du courant galvanique allant de *e* à *d*, c'est-à-dire ayant la même direction que le courant d'eau, était plus forte.

Le pôle positif en communication avec la plaque intermédiaire, le courant d'eau continuant à suivre la direction de *b* à *a*:

A.	B.	D.
617,0	615,8	1,2
617,5	615,0	2,5
617,2	614,9	2,3
	Moyenne...	2,0

La déviation avait maintenant la même direction que dans la dernière expérience, dans laquelle le pôle négatif était en communication avec la plaque d'or intermédiaire. Cela montre que la partie du courant galvanique qui passait de *d* à *c*, par conséquent celle qui avait la même direction que le courant d'eau, était la plus forte.

Le tube fut ensuite renversé de manière que le courant d'eau allât de *a* à *b*, comme dans la première expérience, toutes les autres circonstances restant les mêmes.

A.	B.	D.
617,0	619,2	2,2
617,8	620,4	2,6
618,0	621,0	3,0
	Moyenne...	2,6

Ainsi le courant galvanique le plus fort est également dans cette expérience celui qui va dans la direction du courant d'eau.

Deuxième expérience. — Cette expérience fut semblable à la précédente, à cette seule différence près, que les plaques d'or des trois tubes latéraux, au lieu d'être reportées en arrière, avaient leur place immédiatement au bord du courant d'eau. Elles étaient donc plus exposées que dans l'expérience précédente à l'action mécanique du courant d'eau. Le pôle positif étant en communication avec la plaque intermédiaire :

A.	B.	D.
628,8	631,8	3,0
628,8	632,0	3,2
	Moyenne...	3,1

La direction de la déviation montra que la partie du courant galvanique qui suivait la même direction que le courant d'eau était la plus forte.

Le tube de verre fut ensuite renversé, de sorte que le courant d'eau le traversait en sens inverse, toutes les autres circonstances égales :

A.	B.	D.
628,9	626,0	2,9
628,7	625,9	2,8
628,9	625,2	3,7
	Moyenne...	3,1

Le pôle négatif en communication avec la plaque intermédiaire, toutes les autres circonstances égales :

A.	B.	D.
631,3	629,0	2,3
631,5	629,0	2,5
631,5	629,0	2,5
	Moyenne...	2,4

Le tube renversé, toutes les autres circonstances égales :

A.	B.	D.
632,0	634,0	2,0
632,0	634,0	2,0
631,9	634,2	2,3
	Moyenne...	2,1

Cette série d'expériences donne donc le même résultat que la première, savoir que la résistance galvanique diminue si le conducteur se meut dans la même direction que le courant galvanique, et que cette résistance augmente par contre si les deux courants suivent une direction opposée.

Dans ces expériences faites avec de l'eau distillée, la vitesse moyenne de l'eau variait entre 9 et 10^{m},5 par seconde.

Expériences avec de l'alcool contenant 24 *p.* 100 *d'eau.*

Les expériences eurent lieu avec ce liquide de la même manière que les précédentes avec de l'eau distillée; elles fournirent absolument les mêmes résultats. Il est par conséquent superflu de les détailler ici.

IV.

Expériences avec l'eau de l'aqueduc (de Stockholm).

Des expériences faites dans ce but montrèrent que la résistance galvanique de l'eau distillée était environ 50 fois plus grande que celle de l'eau de l'aqueduc. Un tube de verre, de la même disposition que celui qui a été décrit plus haut, fut vissé à un robinet de l'aqueduc, de manière à recevoir une position verticale. Les communications entre les plaques d'or introduites dans les tubes latéraux, de même qu'entre la pile et le magnétomètre, étaient agencées

de la même manière que dans les expériences précédentes. Les expériences exécutées avec l'eau de l'aqueduc étaient par conséquent identiques à celles que j'ai décrites précédemment, exécutées avec l'eau distillée et avec l'alcool. La seule différence consistait en ce que, la quantité de liquide étant illimitée ici, les déviations constantes furent observées, et non, comme cela avait eu lieu dans les expériences précédentes, la division d'échelle à laquelle l'aiguille retournait après avoir fait sa première oscillation. Au moyen d'expériences spéciales exécutées sans l'emploi d'une pile, je m'étais convaincu qu'aucun courant galvanique ne naissait du seul fait que, le robinet ouvert, l'eau commençait à couler dans l'entonnoir placé en dessous, depuis lequel un tube conduisait l'eau dans la terre. Il n'existait donc aucune cause étrangère de courant galvanique à même de provoquer des déviations chez l'aiguille aimantée du magnétomètre.

L'eau de l'aqueduc se montrant à un degré si considérable meilleur conducteur que l'eau distillée et le mélange d'alcool, la polarisation des plaques d'or devait nécessairement avoir ici une plus grande influence que dans les expériences décrites précédemment. Cela ressort d'une manière évidente de l'équation (9). Il fallut donc prendre dans ces expériences les précautions nécessaires pour que la polarisation n'influât pas sur la direction des déviations. Le courant galvanique étant entré en mouvement, on dut laisser aux plaques le temps suffisant pour se polariser. Souvent cela exigeait une heure entière, pendant laquelle le robinet de l'aqueduc était ouvert et fermé à plusieurs reprises. Ce n'était qu'après cette préparation que l'on pouvait compter sur des déviations constantes et régulières. On comprend également que l'on doit prendre garde que l'une des plaques ne soit soumise plus longtemps que l'autre à la polarisation. Je ferai remarquer au reste que le courant galvanique employé ne doit pas

être trop intense, vu que l'effet de la différence qui peut exister au point de vue galvanique entre les deux plaques polaires extérieures augmente avec l'intensité du courant. Dans les expériences qui sont décrites ci-dessous, une pile de 2 éléments de Daniell avait été placée en K (*fig.* 1).

Après avoir pris toutes ces mesures préalables, un grand nombre d'expériences eurent lieu, dont il suffira de donner les deux séries qui suivent; A, B et D ont la même signification qu'auparavant.

Troisième expérience. — J'employai un autre tube de verre que le précédent; la distance entre les plaques polaires était toutefois à peu près aussi grande que dans le premier. La vitesse de l'eau, quand on ouvrait complétement le robinet, était de 10 mètres par seconde. Dans le calcul de la grandeur des déviations, j'ai pris la moyenne de deux positions d'équilibre successives quand l'eau était en repos.

Le pôle négatif de la pile en communication avec la plaque intermédiaire :

A.	B.	D.
608,0	611,0	2,6
608,8	611,2	2,3
609,0	610,2	1,2
609,0	610,5	1,5
609,0	611,0	2,0
609,0		
	Moyenne...	1,92

Le pôle positif de la pile en communication avec la plaque intermédiaire :

A.	B.	D.
626,5	628,8	2,3
626,5	627,5	1,7
625,0	628,5	3,0
626,5	627,5	1,7
625,5	627,2	1,2
626,4		
	Moyenne...	1,98

Dans les deux séries d'observations qui précèdent, les déviations eurent lieu dans une direction qui prouvait que la résistance galvanique diminue quand le courant d'eau et le courant galvanique suivent la même direction.

Le tube de verre fut ensuite renversé de façon que le courant d'eau entrât par son autre extrémité, toutes les autres circonstances égales.

Le pôle positif en communication avec la plaque intermédiaire :

A.	B.	D.
627,3	624,9	2,3
627,0	624,0	3,0
627,0	624,4	2,6
627,0	624,0	2,8
626,5	624,0	2,6
626,7		
	Moyenne...	2,66

Le pôle négatif en communication avec la plaque intermédiaire :

A.	B.	D.
606,4	605,0	1,6
606,8	603,0	3,9
607,0	605,4	1,9
607,5	605,4	1,9
607,0	604,8	2,2
607,0		
	Moyenne...	2,30

Comme on le voit, ces dernières séries concordent totalement avec les précédentes. Les déviations sont dirigées ici vers des chiffres inférieurs, ce qui doit être le cas puisque le tube est renversé.

Quatrième expérience. — Je me servis pour cette série d'un autre tube de verre, et j'apportai en outre à l'appareil la modification que les plaques polaires furent reportées en arrière, de façon à se trouver à la distance d'envi-

ron 8 millimètres du bord du courant d'eau. Elles étaient placées au bord même de ce courant dans la dernière série.

Le pôle négatif en communication avec la plaque intermédiaire :

A.	B.	D.
626,0	623,0	2,0
624,0	622,6	2,4
626,0	622,8	2,7
625,0	622,5	2,0
624,0	622,5	1,5
624,0		
	Moyenne...	2,12

Le tube de verre renversé, de manière que le courant entrât par son autre extrémité, toutes les autres circonstances égales :

A.	B.	D.
625,5	629,0	4,0
624,5	629,0	4,7
624,0	629,0	4,7
624,5	628,5	4,0
624,5	629,0	4,7
624,0		
	Moyenne...	4,42

Le pôle positif de la pile mis en communication avec la plaque intermédiaire, toutes les autres circonstances égales :

A.	B.	D.
615,0	617,0	1,6
615,8	616,2	0,8
615,0	616,2	1,2
615,0	616,0	1,0
615,0		
	Moyenne...	1,15

Le tube de nouveau renversé, toutes les autres circon-

stances égales. Les observations qui suivent eurent lieu un jour plus tard que les précédentes :

A.	B.	D.
612,4	610,5	2,2
613,0	610,0	3,0
613,0	610,0	3,0
613,0	610,0	2,5
612,0	610,0	2,2
612,4		
	Moyenne...	2,58

La direction des déviations de la quatrième série concorde avec le résultat des séries précédentes. Ces déviations montrèrent de même que la résistance galvanique de la colonne d'eau est plus petite quand le courant d'eau et le courant galvanique suivent la même direction, et par conséquent plus grande quand ils vont dans une direction opposée.

Dans les recherches expérimentales qui viennent d'être communiquées, l'importance principale se trouve dans la *direction* des déviations obtenues. Il ne faut pas, par contre, s'attacher à leur grandeur absolue, car elle est modifiée en partie par la polarisation. Dès que le liquide est entré en mouvement, les deux parties dans lesquelles se divise le courant venant de la pile ne sont plus d'égale grandeur. La partie qui suit la même direction que le liquide en mouvement a augmenté en intensité, tandis que l'autre partie du courant a diminué d'autant; par les plaques polaires des deux tubes latéraux extérieurs passent par conséquent des courants d'intensité différente. Comme, pour des courants aussi faibles que ceux qui ont été employés dans les expériences précédentes, la polarisation augmente avec l'intensité du courant, le courant le plus intense sera par suite un peu plus affaibli que l'autre par la polarisation. Or, les déviations étant proportionnelles à la différence entre les deux parties du courant, les déviations seront par conséquent plus petites que si aucune polarisation

n'avait lieu. La polarisation qui se produit sur la plaque polaire intermédiaire n'exerce par contre, comme il a déjà été dit, aucune influence sur la grandeur relative des deux parties du courant. Ainsi les expériences communiquées ci-dessus ne donnent pas une mesure certaine de la grandeur de la modification que subit la résistance galvanique quand le conducteur est mis en mouvement. Elles montrent seulement qu'il se produit effectivement une modification, et que cette modification ne peut pas être au-dessous de la limite que l'on peut conclure des déviations obtenues.

Comme il a déjà été indiqué, il est nécessaire qu'un courant galvanique traverse la colonne d'eau du tube de verre, pour que l'on obtienne une déviation quand le liquide est mis en mouvement. Par conséquent, les déviations obtenues ne provenaient pas d'une espèce quelconque de courant diaphragmique ni d'une autre cause étrangère quelconque. L'observation suivante, sur laquelle je prends la liberté d'appeler l'attention des personnes qui pourraient vouloir contrôler mes expériences n'infirme cette thèse en aucune façon. Si, *après avoir terminé une série d'observations*, on enlève la pile en K (*fig.* 1), qu'on la remplace par un simple fil conducteur au moyen duquel la plaque polaire du tube latéral intermédiaire est mise en communication avec g et h et que l'on mette ensuite le liquide en mouvement, on obtiendra une déviation de l'aiguille aimantée du magnétomètre allant du même côté que celle qu'on a obtenue quand la pile se trouvait en K. Si maintenant on renverse le tube, on obtient effectivement une déviation dans la direction opposée. Il est facile de comprendre d'où viennent ces déviations. Quand la pile était placée en K, les plaques polaires des tubes latéraux étaient polarisées et les deux extérieures recevaient une précipitation du même gaz. Or, comme la polarisation ne disparaît que lentement, un courant de polarisation passait pour cette cause, après l'éloignement de la pile,

dans chaque moitié de la colonne de liquide; mais, dans l'une des moitiés, ce courant allait de haut en bas, et, dans l'autre, de bas en haut, de la même façon que quand le courant de la pile le traversait. Le liquide mis en mouvement, la résistance galvanique devenait inférieure dans l'un des courants et supérieure dans l'autre à ce qu'elle était auparavant; les deux courants présentaient donc une intensité différente, dont le résultat était de provoquer la déviation de l'aiguille aimantée.

V.

J'ai essayé de vérifier le résultat des expériences précitées par une méthode d'exploration différente à tous égards de celle que j'ai décrite ci-dessus. Voici, en peu de mots, quelle est cette méthode.

Kohlrausch et Nippoldt ont montré que les courants d'induction alternants qui se suivent avec une rapidité suffisante peuvent servir avec avantage à mesurer la résistance galvanique des liquides indépendamment de la polarisation galvanique (¹). Si le liquide par lequel passe le courant galvanique est de l'eau, la précipitation d'hydrogène sur l'une des plaques polaires et d'oxygène sur l'autre sera très-insignifiante pendant la courte durée du courant d'induction. L'instant d'après, les courants changent de direction, de sorte que la plaque polaire qui avait reçu premièrement l'hydrogène reçoit maintenant l'oxygène et *vice versa*. Si les courants sont d'intensité égale, s'ils sont de courte durée et s'ils se succèdent rapidement, il est facile de comprendre que la polarisation doit être réduite à un minimum, et les expériences des savants précités ont montré qu'elle était sans influence sensible sur l'exactitude des mesures opérées.

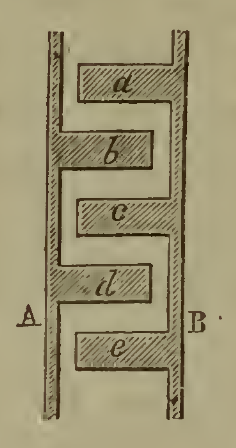
(¹) *Pogg. Ann.*, t. CXXXVIII.

Supposons maintenant que les plaques polaires des deux tubes latéraux extérieurs *c* et *e* (*fig.* 1) soient en communication avec les tours du magnétomètre, de telle sorte qu'un courant galvanique passe dans la même direction par la totalité de ces tours, et que par suite ils agissent tous dans la même direction sur l'aiguille aimantée. Le tube latéral intermédiaire est fermé, et la plaque polaire de ce tube n'exerce ici aucune action. Si maintenant, pendant que le tube de verre est rempli d'eau à l'état de repos, on introduit entre *c* et *f* un électromoteur envoyant des courants alternants, de courte durée, à succession rapide et à intensité égale, l'aiguille aimantée restera évidemment immobile, vu que deux courants successifs s'annulent mutuellement. Si, par contre, l'eau entre en mouvement, celui des courants alternants qui va dans la même direction que le courant d'eau subira une moindre résistance, et celui qui prend une direction opposée une plus grande résistance; d'où il suit que les courants différeront d'intensité et produiront une déviation sur le magnétomètre.

Je ne me suis pas servi dans mes expériences de courants d'induction, comme Kohlrausch et Nippoldt l'avaient fait dans les leurs; j'ai préféré employer le procédé suivant : Une rondelle circulaire en buis, de 75 millimètres de diamètre et de 20 millimètres d'épaisseur, les deux côtés recouverts d'un disque de laiton, pouvait être mise en rotation autour de son axe au moyen d'une manivelle. Un engrenage permettait à la rondelle de faire 5 tours par seconde, tandis que la manivelle n'en faisait qu'un pendant le même temps. La *fig.* 2 représente une partie de la circonférence de la rondelle. De chacun des disques de laiton A et B partent de petites plaques du même métal *a*, *b*, *c*, *d* et *e*, toutes parfaitement d'égale largeur et placées à la même distance l'une de l'autre. Elles sont encastrées dans la rondelle en buis, de manière que leur surface supérieure

coïncide avec la circonférence de cette dernière. De deux plaques, l'une appartient au disque en laiton A et l'autre au disque B. Ces plaques sont au nombre de 24, dont 12 se trouvent par conséquent en communication galvanique avec A et 12 avec B. La distance entre les plaques de laiton était égale à leur largeur. Sur la circonférence de la rondelle traînaient deux ressorts en laiton, munis à leurs extrémités d'un revêtement en acier, et isolés l'un de l'autre, de telle sorte que, quand l'un des ressorts touchait la plaque *a*, l'autre était en contact avec la plaque *b*, etc. Un agencement approprié tenait le disque A en communication permanente avec l'un des pôles de la pile, de même

Fig. 2.



que le disque B avec l'autre pôle. L'un des ressorts en question communiquait avec la plaque polaire du tube latéral supérieur *c* (*fig.* 1); de la plaque polaire du tube latéral inférieur *e*, un fil conduisait à l'une des extrémités des fils du magnétomètre; l'autre extrémité des mêmes fils était en relation avec le second ressort. Il appert évidemment de là que, quand on mettait la rondelle de buis en rotation au moyen de la manivelle, les courants changeaient incessamment de direction tant dans le tube de verre que dans les tours du magnétomètre. La manivelle était ordinairement tournée à la vitesse d'une rotation par seconde, et les courants changeaient par conséquent 120 fois de direction dans le même espace de temps.

Afin de constater si l'on pouvait effectivement se rendre totalement indépendant de la polarisation au moyen de ce renverseur, je procédai à l'opération suivante : Une caisse en bois, parallélépipédique, enduite d'asphalte à l'intérieur, fut remplie de l'eau de l'aqueduc, dans laquelle je plaçai deux plaques d'or à surfaces assez grandes pour remplir toute la section transversale de la caisse. Ces plaques furent placées à 56 centimètres de distance l'une de l'autre, et un courant galvanique constant fut lancé à travers la colonne d'eau interposée entre ces plaques. Quand les plaques eurent eu le temps de subir une polarisation complète, je mesurai l'intensité du courant au moyen du magnétomètre. La distance entre les plaques fut ensuite réduite à 25 centimètres, et une résistance rhéostatique insérée dans la conduite, de telle sorte que, la polarisation redevenue complète, l'intensité du courant fût aussi grande qu'auparavant. La résistance rhéostatique devait alors nécessairement être égale à la résistance de la colonne d'eau de 25 centimètres de longueur.

J'examinai alors si l'on obtenait, au moyen des courants alternants produits par le renverseur, la même valeur pour la résistance dans la colonne d'eau de 25 centimètres. Si c'était le cas, l'influence de la polarisation était effectivement insensible. La communication entre la pile, la colonne d'eau ou le rhéostat, le magnétomètre et le renverseur, fut, à cet effet, agencée de manière que les courants allassent tous dans la même direction par les tours du magnétomètre, mais qu'ils changeassent de direction dans la colonne d'eau ou dans le rhéostat. L'un des pôles de la pile fut mis dans ce but en communication avec l'un des disques de laiton A ou B, et le second pôle avec l'une des extrémités des tours du magnétomètre. L'autre extrémité de ces mêmes tours fut mise en communication avec le second disque de laiton. En dernier lieu, je combinai, au moyen des fils conducteurs, les deux ressorts traî-

nants ou avec les plaques d'or, ou avec les extrémités des fils du rhéostat.

La résistance rhéostatique ayant été insérée dans la conduite, j'obtins, au moyen du renverseur, une déviation sur le magnétomètre de........ 135 divisions d'échelle.

Avec la colonne d'eau seule la déviation devint.............	136,5	»
La première observation répétée fournit....................	138,0	»
La moyenne de la première et de la dernière mesure donne....	136,5	»

c'est-à-dire le même chiffre qu'avec la colonne d'eau.

Une autre expérience, où le renverseur fut tourné avec une vitesse différente, et dans laquelle la colonne d'eau était insérée dans la conduite, donna une déviation constante de 125,5 divisions d'échelle contre 125,0, quand, au lieu de la colonne d'eau, la résistance rhéostatique était introduite dans le courant.

Ainsi l'emploi du renverseur élimine si totalement la polarisation, que son influence possible est en dedans des limites des erreurs d'observation.

Les plaques d'or dont je me servis dans ces dernières expériences étaient plusieurs fois plus grandes que celles que j'avais employées dans les tubes latéraux du tube de verre; mais l'intensité du courant était aussi beaucoup plus grande que la précédente. La polarisation par unité de surface ne pouvait donc être bien différente dans les deux cas, et, par suite, ce qui a été prouvé sur la capacité des courants alternants d'écarter la polarisation s'applique également au cas où l'on employait le tube de verre avec les petites plaques d'or dans les tubes latéraux.

Pour que la méthode indiquée soit applicable, il n'est au reste nullement nécessaire que toute la polarisation soit supprimée : la seule chose de rigueur, c'est que les deux plaques d'or se trouvent parfaitement au même état de

polarisation, et ce devra toujours être le cas du moment où deux courants de courte durée et de direction opposée se succéderont rapidement.

Quand l'eau du tube était au repos et que le renverseur était mis en rotation avec une vitesse constante, l'aiguille aimantée ne subissait, comme je l'ai dit plus haut, aucun dérangement. Si, par contre, on mettait ensuite l'eau en mouvement, on obtenait toujours une déviation dont la direction indiquait que le plus fort des courants alternants était celui qui suivait la même direction que le courant d'eau. Les expériences furent faites tant avec l'eau de l'aqueduc, le tube de verre étant vissé au robinet de la conduite, qu'avec de l'eau distillée et en se servant du vase de cuivre mentionné ci-dessus. Les déviations étaient toutefois plus petites que dans les expériences au moyen de la première méthode. On pouvait s'attendre d'avance à ce que ce serait le cas. La distance entre les plaques de laiton encastrées dans la rondelle de buis étant égale à la largeur de ces plaques, le courant galvanique n'était fermé que la moitié du temps pendant lequel la rotation avait lieu. Les courants qui allaient du même côté ne duraient donc que le quart du même temps. Il doit être observé en outre que les deux courants alternants présentent une intensité différente par suite de ce que l'eau entre en mouvement; la polarisation n'est pas entièrement supprimée par les plaques d'or, mais le courant le plus intense, celui qui passe dans la même direction que le courant d'eau, en est plus affaibli que l'autre, ce qui produit naturellement une diminution dans la déviation. Malgré cela, les déviations du magnétomètre étaient pleinement évidentes et parfaitement régulières. Afin d'obtenir des déviations plus fortes, un galvanomètre ordinaire à aiguilles astatiques, construit par Ruhmkorff, fut muni d'un miroir et les déviations furent lues de la manière ordinaire avec la lunette et l'échelle. J'obtins de la sorte un instrument plus sensible que le ma-

gnétomètre, mais ayant en même temps l'inconvénient de modifier sa position d'équilibre avec les variations de déclinaison du magnétisme terrestre. Les déviations devinrent alors beaucoup plus grandes et concordèrent au reste avec celles que j'avais obtenues précédemment au moyen du magnétomètre.

Les deux méthodes d'observation indépendantes ont conduit par conséquent au même résultat final, prévu par la théorie énoncée, que la résistance galvanique diminue si le conducteur se meut dans la même direction que le courant galvanique, mais qu'elle augmente au contraire si les deux mouvements suivent une direction opposée.

Je signalerai en terminant que j'essayai aussi d'employer pour les expériences en question une solution saturée de vitriol de cuivre, avec des pôles de cuivre, et en outre une solution à moitié saturée de vitriol de zinc avec des pôles de zinc amalgamés; mais ces deux essais restèrent sans résultat, vu que, malgré plusieurs efforts, je ne réussis pas à rendre les plaques polaires parfaitement égales au point de vue galvanique, et, si cela réussissait parfois, à conserver cette égalité sans variation quand le liquide était mis en mouvement. J'ignore quelle était la cause de cet inconvénient. Je me contente seulement d'ajouter qu'à l'analyse chimique le vitriol de zinc se montra contenir beaucoup de fer.

RECHERCHES SUR L'INVERSION DU SUCRE DE CANNE PAR LES ACIDES ET LES SELS;

Par M. G. FLEURY.

Je me suis proposé d'étudier avec quelques détails un phénomène que plusieurs chimistes ou physiciens ont abordé sans l'envisager à tous les points de vue : il s'agit de l'inversion du sucre de canne. Voici la pensée de l'illustre Biot sur ses propres travaux à ce sujet : « Des observations comparatives faites ainsi sur divers acides employés à des doses connues, liées à leurs poids atomiques, présenteraient vraisemblablement des résultats très-dignes d'intérêt; mais je n'avais ni les moyens ni les connaissances nécessaires pour les suivre fructueusement sous se rapport. »

Il m'a paru qu'il y avait quelque parti à tirer du phénomène chimique dont il s'agit, pour résoudre certains problèmes concernant la constitution des sels dissous et pour étudier la loi des actions chimiques dans un cas très-simple. En effet, la réaction d'un acide sur le sucre à froid est assez lente pour qu'on puisse la suivre pas à pas; et, comme le système reste complétement homogène jusqu'à la fin, comme la quantité d'acide reste constante, on pouvait espérer que l'action élémentaire des affinités se manifesterait à l'abri de toute complication. Il y avait à chercher aussi quelle serait l'influence des produits du dédoublement du sucre de canne sur la vitesse de la réaction restant à accomplir. On n'a point observé jusqu'à présent dans nos laboratoires une tendance à la recombinaison des deux éléments du sucre interverti, glucose et lévulose, de

même qu'on ne l'a jamais réalisée. Si cette tendance existe dans les conditions ordinaires de nos expériences, elle devait être mise en évidence par un retard plus ou moins facile à saisir dans la marche de l'inversion.

Voici dans quelles conditions j'ai opéré ordinairement :

Le sucre de canne employé ne renfermait que des traces de glucose : il avait été purifié par un lavage à l'alcool. On mettait dans des matras jaugés l'acide ou le sel qu'on voulait étudier avec une quantité d'eau presque suffisante pour remplir la capacité déterminée ; puis, la température étant devenue constante, on laissait tomber 7 grammes de sucre en petits fragments, on agitait vivement et l'on complétait le volume de 100 centimètres cubes.

Quand la réaction devait durer plusieurs jours, on mettait une goutte très-petite de créosote pour empêcher le développement des moisissures ou toute autre fermentation : cette complication ne s'est jamais produite dans mes expériences. Les liqueurs étaient introduites avec ou sans filtration, suivant l'opportunité, dans des tubes de verre de 2 décimètres. Les tubes dont je disposais étaient au nombre de trois seulement, ce qui m'a obligé à ne pas faire plus de trois expériences simultanées. On abandonnait les tubes l'un près de l'autre, à côté d'un thermomètre, dans un local dont la température variait peu, et de temps en temps on observait au saccharimètre la déviation produite par les liqueurs.

Comme le sucre employé était pur, on est toujours parti dans les calculs de cette base, que $16^{gr},19$ [1] de sucre dissous dans 100 centimètres cubes d'eau produisent une déviation de 100 degrés au saccharimètre de Soleil. J'ai représenté, dans les tableaux qu'on trouvera plus loin,

---

(1) C'est le nombre adopté par MM. Girard et de Luynes.

la quantité de sucre interverti, au bout de temps variables, rapportée à la quantité qui avait été introduite dans la liqueur. Il a été tenu compte dans les calculs de la température acquise par les liqueurs au moment de l'observation, pour faire varier le coefficient d'inversion que j'ai admis égal à o, 365 pour la température de 15 degrés.

Voici les éléments du calcul (temp. = 18 degrés) :

Soient

p le poids du sucre dissous dans 100 centimètres cubes de liqueur;

p' le poids de sucre transformé;

d la déviation observée au saccharimètre.

On a la relation

$$d = 100\frac{p - p'}{16,19} - 35\,\frac{p'}{16,19},$$

d'où l'on tire

$$135\frac{p'}{p} = 100 - \frac{16,19d}{p}.$$

Telle est la formule qui m'a servi à calculer le rapport $\frac{p'}{p}$, avec la modification que pouvaient entraîner les faibles variations de la température pendant une même expérience.

Expérience I. — On a fait agir les acides sulfurique et chlorhydrique dans les proportions indiquées par le tableau I sur 7 grammes de sucre, à la température de 18 degrés.

Les nombres consignés ci-dessus montrent que les acides sulfurique et chlorhydrique employés en quantités équivalentes (colonnes 2 et 4) agissent inégalement sur le sucre. La rapidité de l'action du second de ces acides s'accorde bien avec la grande diffusibilité que lui a reconnue Graham (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. LXV)

et qui est l'indice d'une mobilité moléculaire extrême. D'autre part remarquons que les doses d'acide sulfurique sont entre elles :: 1 : 2, et que les durées des phénomènes correspondants sont dans un tout autre rapport. Je reviendrai dans la suite sur l'influence des doses.

Tableau n° I.

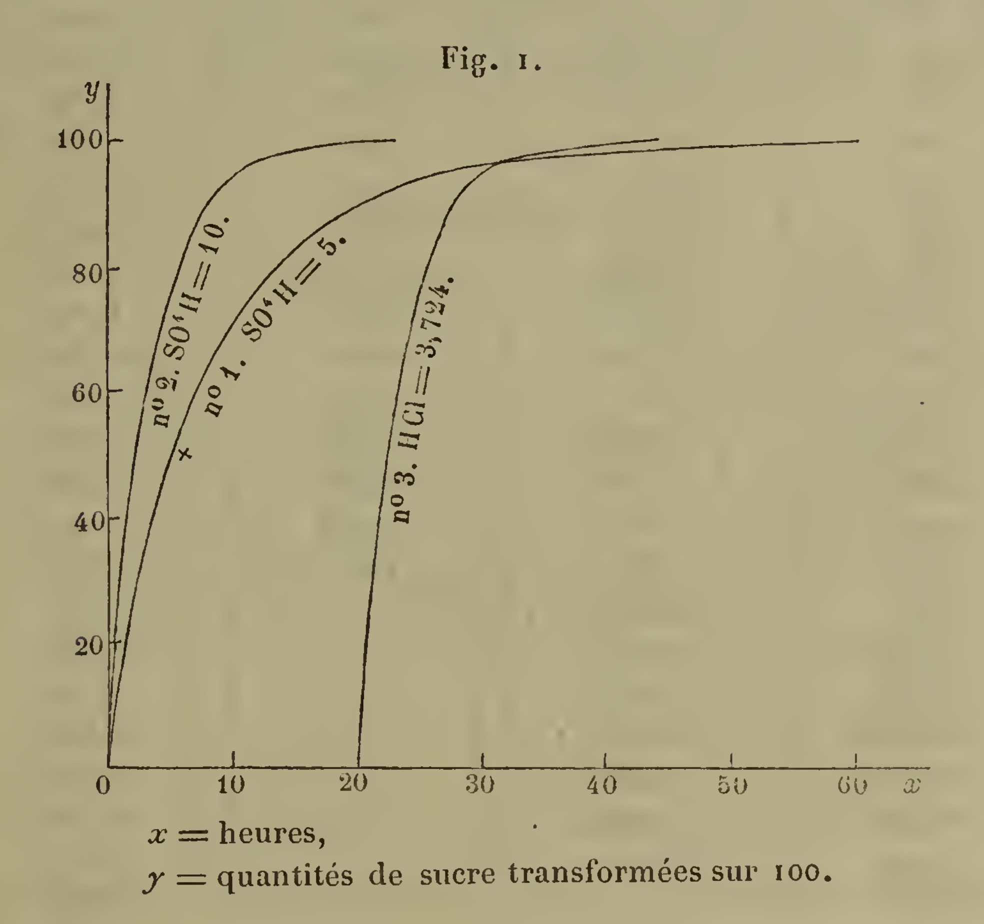
DURÉE du CONTACT.	RAPPORT DU SUCRE TRANSFORMÉ AU SUCRE PRIMITIF, POUR LES ACIDES		
	$SO^4H = 5^{gr}$.	$SO^4H = 10^{gr}$.	$HCl = 3^{gr},724$.
2h	//	//	0,48
4	//	//	0,70
6	0,50	0,81	//
6,30	//	//	0,85
9	//	//	0,94
11	0,73	0,96	//
12	//	//	//
12,30	//	//	0,98
23	0,93	1,0	//
24	//	//	1,0
29	0,96	//	//
36	0,98	//	//
48	0,99	//	//
60	1,0	//	//

Ces résultats sont représentés par les courbes n° 1, n° 2 et n° 3, où l'on a pris pour ordonnées les quantités de sucre interverties, en supposant le sucre introduit dans la liqueur égal à 100. Pour ne pas confondre avec les autres la courbe relative à l'acide chlorhydrique, on l'a reculée vers la droite. Il a fallu, pour obtenir des courbes régulières, laisser de côté certains points qu'on remarquera sur le diagramme (*fig.* 1), et qui proviennent d'anomalies inexplicables dans les observations.

Expérience II. — Le tableau II est destiné à faire connaître les résultats de l'action des petites doses d'acide sulfurique sur une quantité toujours invariable (7 grammes) de sucre; on y trouvera l'action de l'acide phosphorique employé sous un poids équivalent à 5 grammes d'acide sulfurique.

Quoique l'expérience faite avec 0gr,1 d'acide sulfu-

Fig. 1.



x = heures,
y = quantités de sucre transformées sur 100.

rique n'ait pas été poursuivie jusqu'à son terme, il ne paraît pas douteux que l'inversion du sucre ne fût devenue complète avec le temps.

Remarquons que la vitesse de la réaction est bien moindre pour l'acide phosphorique que pour les autres acides à quantités équivalentes. Or son poids moléculaire est plus élevé que celui des acides sulfurique et chlorhydrique; il y avait lieu de se demander si cette influence était prédominante dans le phénomène que nous étudions: c'est ce qui nous a conduit à faire l'expérience suivante.

Tableau n° II.

DURÉE du CONTACT.	RAPPORT DU SUCRE TRANSFORMÉ AU SUCRE PRIMITIF, POUR LES ACIDES		
	$PhO^5 = 7^{gr},244$.	$SO^4H = 1^{gr}$.	$SO^4H = 0^{gr},1$.
6h	0,13	0,16	0,07
12	0,23	0,38	0,09
23	0,40	0,61	0,14
30	0,45	0,70	0,16
36	0,51	0,77	0,19
48	0,58	0,86	0,23
56.30	0,65	0,90	0,26
60.45	0,67	0,93	0,29
71	0,72	0,96	0,32
80.30	0,77	0,97	0,34
84.15	0,81	0,98	"
95	0,83	0,99	0,39
107	"	0,995	"
119	0,89	1,0	0,47
132	0,92		0,50
143.30	0,93		0,53
156.30	0,96		0,56
167.30	0,97		0,58
175.30	0,986		0,60
184.30	0,999		0,61
195.30	1,0		0,63
208			0,65
220			0,67
256			0,71
325			0,79
558			0,91

Expérience III. — On a mis en présence du sucre (7 grammes) et une quantité d'acide arsénique (AsH^3O^8) équivalente à 5 grammes d'acide sulfurique (SO^4H). Les résultats sont représentés par le tableau III.

Si l'on compare les nombres consignés dans le tableau ci-contre à ceux qui, dans le tableau II, se rapportent à l'acide phosphorique, on observe que l'action de ce der-

nier est plus faible, quoique son poids atomique soit moindre ; d'ailleurs les deux acides sont tout à fait analogues au point de vue chimique. On peut donc dire qu'il n'y a point de relation entre la vitesse de l'inversion et les poids atomiques des corps qui la produisent. Si les molécules les plus lourdes sont les plus diffusibles, ce qui paraît probable, cette propriété n'est sans doute pas la seule qui influe sur la rapidité de l'inversion ; chaque acide peut posséder une action spécifique pour produire ce phénomène.

Tableau III.

Température, 22 degrés.

DURÉE du CONTACT,	PAPPORT du sucre transformé au sucre primitif.	DURÉE du CONTACT.	RAPPORT du sucre transformé au sucre primitif.
13h	0,34	62h	0,88
18	0,43	72	0,93
23	0,52	86	0,95
38	0,71	96	0,96
47	0,78	115.30	0,98

Expérience IV. — Pour rendre l'étude dont nous nous occupons complète, il fallait varier les proportions des corps réagissants ; mais, dans les expériences relatées précédemment, il avait été difficile de saisir avec précision la fin du phénomène, à cause du ralentissement qui la précède ; pour obvier à cet inconvénient, on a augmenté un peu la dose d'acide chlorhydrique employée ($4^{gr},5$), les quantités de sucre étant variables. Les résultats obtenus sont exposés ci-après.

Tableau n° IV.

Action de l'acide chlorhydrique sur des doses différentes de sucre à la température de 19 degrés.

DURÉE du CONTACT.	RAPPORT DU SUCRE TRANSFORMÉ AU SUCRE PRIMITIF, POUR LES DOSES SUIVANTES.	
	Sucre = $3^{gr},5$.	Sucre = $14^{gr},0$.
1h	0,34	0,39
2.30	0,62	0,69
3	0,67	0,73
5.40	0,87	0,92
7.15	0,94	0,95
8.30	0,96	0,97
10.30	0,987	0,989
11.30	1,0	1,0

L'examen de ce tableau conduit à admettre que le temps nécessaire pour intervertir des quantités de sucre qui sont entre elles :: 1 : 4, ou dans tout autre rapport, est invariable. Cette conséquence remarquable a été vérifiée dans une autre expérience de durée 10 fois moindre et pour laquelle le rapport des quantités de sucre était :: 1 : 11. Nous admettons donc que la conclusion que je viens d'énoncer est vraie dans des limites assez étendues. Elle peut se concevoir si l'on admet que la vitesse de transformation est à chaque instant proportionnelle au sucre existant dans la liqueur.

Cette hypothèse très-plausible nous aidera à trouver une expression de la loi suivant laquelle se produit l'inversion.

Il semble que, dans le tableau précédent, les rapports qui se correspondent horizontalement devraient être égaux; ils ne le deviennent que vers la fin du phénomène. Il y a là une difficulté pour la théorie : elle tient peut-être à

l'échauffement spontané du liquide dans lequel la quantité de sucre était la plus forte (*voir* plus loin *Exp. X*). Une autre conclusion à tirer, c'est que l'influence du sucre interverti formé dans l'expérience paraît être nulle ; les deux produits de la décomposition, le glucose et le lévulose, n'ont donc point de tendance à se recombiner, du moins en présence de l'acide qui a déterminé leur séparation. On pouvait déjà être amené à cette opinion par le fait que la réaction dont il s'agit n'est pas limitée; elle se trouve corroborée par la considération que je viens de présenter.

Expérience V. — L'enchaînement de nos investigations nous conduit actuellement à faire agir l'acide chlorhydrique à doses variées sur le sucre. On s'est placé, quant à la concentration de la liqueur, dans les conditions définies au commencement de ce travail.

Tableau n° V.

Température, 24 degrés.

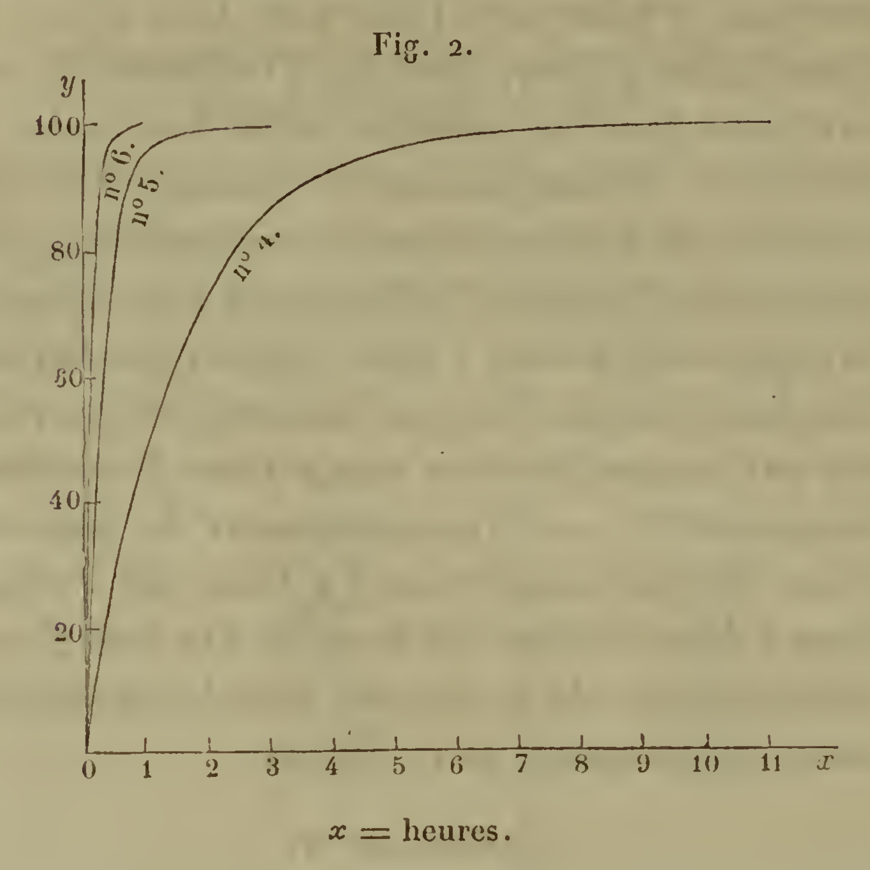
DURÉE du CONTACT.	RAPPORT DU SUCRE TRANSFORMÉ AU SUCRE PRIMITIF, POUR LES DOSES D'ACIDE		
	HCl = 4gr,5.	HCl = 9gr,0.	HCl = 13gr,5.
h 1	0,50	0,95	1,0
2	//	0,99	
3	0,87	1,0	
6	0,99		
7.30	0,995		
10	0,998		
11	1,0		

Remarquons que les quantités d'acide sont entre elles :: 1 : 2 : 3 ; le phénomène s'est accéléré suivant une progression bien plus croissante. Les résultats sont représentés par les courbes nos 4, 5 et 6 (*fig.* 2).

L'expérience précédente ayant une grande importance

au point de vue de la théorie, il nous a paru utile de la ré-

Fig. 2.



x = heures.

péter à une température différente. Le tableau suivant indique les résultats obtenus :

Tableau n° VI.

Température, 17 degrés.

DURÉE du CONTACT.	RAPPORT DU SUCRE TRANSFORMÉ AU SUCRE PRIMITIF, POUR LES DOSES D'ACIDE.	
	HCl = 9gr,0.	HCl = 13gr,5.
10m	0,39	0,78
20	0,50	0,87
35	0,62	0,98
50	0,74	0,99
65	0,80	1,0
80	0,86	
95	0,90	
110	0,93	
125	0,95	
145	0,97	
170	0,985	
200	1,0	

Ce tableau, comparé au précédent, fait ressortir l'influence de la température; en effet, la réaction qui, à + 24°, avait duré trois heures, a duré trois heures vingt minutes à + 17°.

Disons, sans plus attendre, que cette expérience n'a pas servi à la fin que l'on se proposait : mettre en évidence la loi de la réaction chimique. En raison peut-être de sa brièveté, elle fournit des nombres qui échappent à toute loi. Pour atténuer l'effet des petites erreurs d'observation, nous avons, dans ce qui suit, opéré sur 15 grammes de sucre.

Voici encore un tableau relatif à deux expériences exécutées avec des doses d'acide qui sont entre elles :: 1 : 1,3.

Tableau VII.

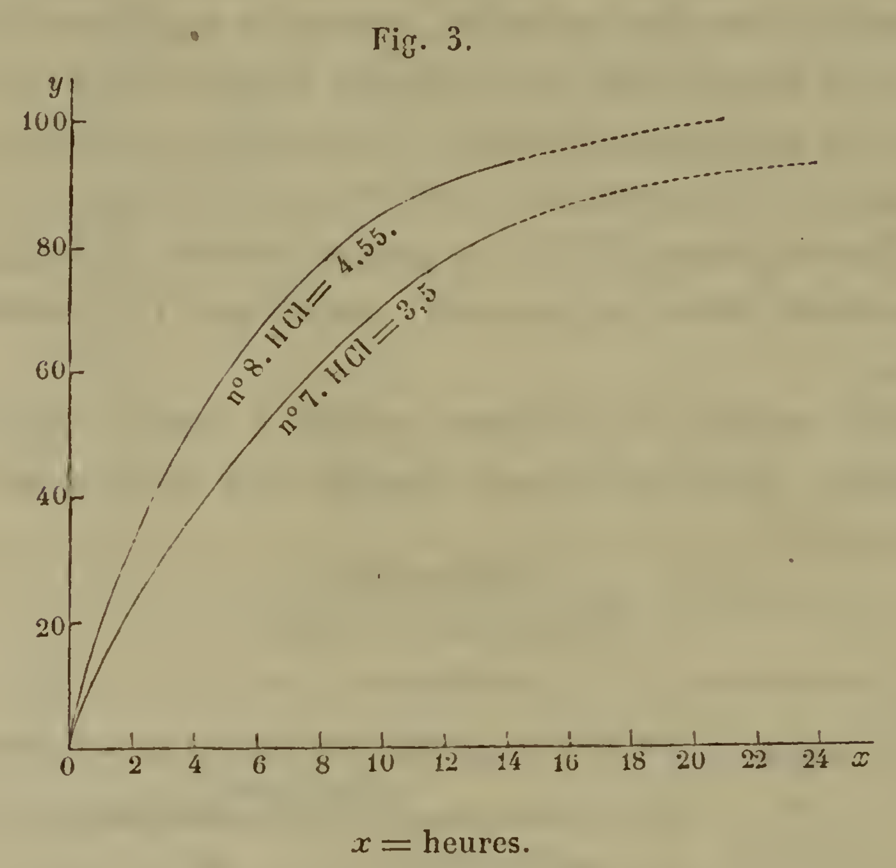
Température, 13 degrés.

DURÉE du CONTACT.	RAPPORT DU SUCRE TRANSFORMÉ AU SUCRE PRIMITIF, POUR LES ACIDES	
	$HCl = 3^{gr},5$.	$HCl = 4^{gr},55$.
h 1	0,14	0,19
2	0,224	0,31
2,5	0,26	0,36
4	0,37	0,52
5	0,45	0,59
6	0,50	0,66
7	0,56	0,72
8	0,617	0,77
9	0,66	0,82
10	0,70	0,85
11	0,74	0,87
12	0,77	0,896
13	0,80	0,916
14	0,824	0,93
24	0,93	//

Les courbes (*fig.* 3) jointes au tableau représentent les

résultats un peu modifiés par les exigences de la régularité géométrique. La partie ponctuée figure le tracé probable de la courbe pour une période où les expériences manquent.

Fig. 3.



x = heures.

Pour mieux saisir l'influence de la proportion d'acide, j'ai varié l'expérience précédente, en agissant toujours sur 15 grammes de sucre. Voici les résultats :

La quantité indéterminée n, dans le tableau précédent, se rapporte à une observation tellement anomale, qu'on ne peut l'expliquer. Cependant j'ai cru remarquer, dans le cours de ce travail, qu'il se produit parfois, dans la marche de la réaction, un temps d'arrêt qui tient peut-être au repos des liquides réagissants et à une inertie des molécules ; mais je n'insiste pas sur cette explication.

Les courbes n°s 9 et 10 (*fig.* 4) représentent les résultats ci-dessus.

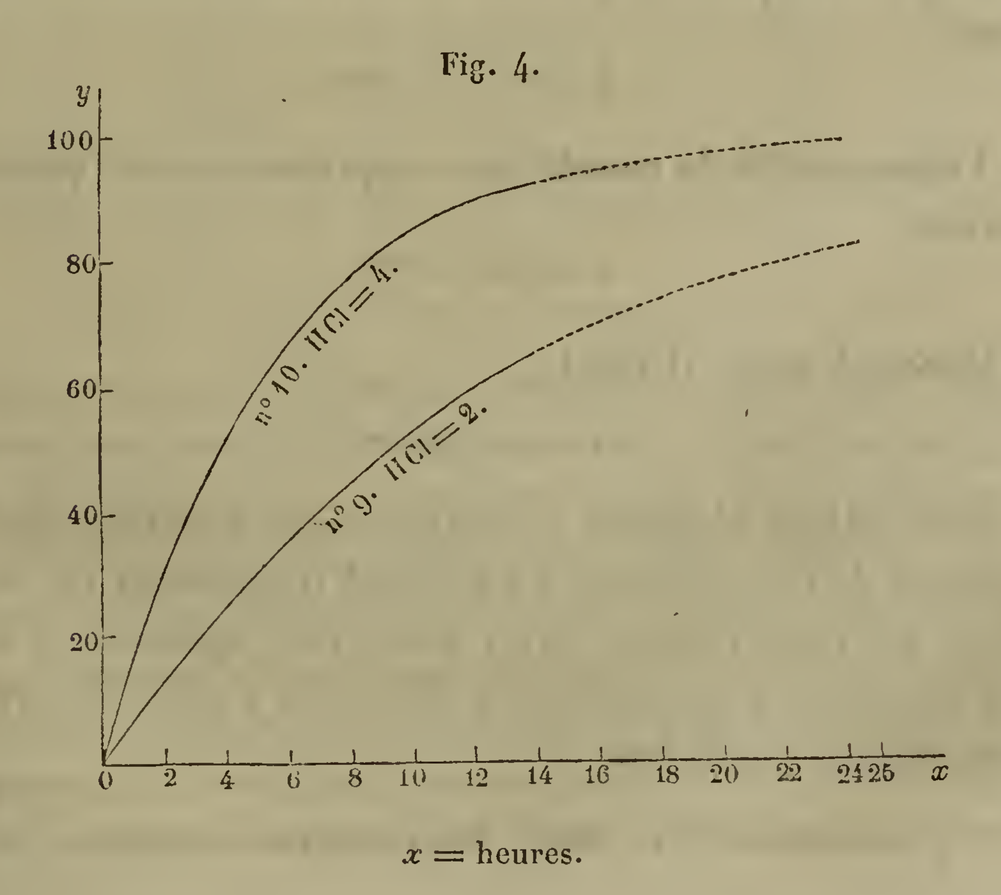
Le moment est venu de chercher à relier tous les résultats de l'expérience par une théorie d'ensemble.

Tableau VIII.

Température, 14°,5.

DURÉE du CONTACT.	RAPPORT DU SUCRE TRANSFORMÉ AU SUCRE PRIMITIF, POUR LES DOSES D'ACIDE	
	HCl = 2gr,0.	HCl = 4gr,0.
h 1	0,084	0,16
2	0,13	0,30
3	0,19	*n*
4,5	0,27	0,548
5,5	0,32	0,64
6,5	0,37	0,707
7,5	0,41	0,76
8,5	0,468	0,80
9,5	0,509	0,847
10,5	0,54	0,874
11,5	0,48	0,90
12,5	0,61	0,917
14,0	0,65	0,93
24,5	0,83	"

Fig. 4.



x = heures.

Supposons que la quantité de sucre qui tend à s'intervertir dans un temps très-court soit à chaque instant proportionnelle au produit des masses de sucre et d'acide qui sont en présence. Soient

1 la quantité de sucre initiale;

a la quantité d'acide;

y la proportion de sucre transformée au bout du temps x.

Les masses qui restent en présence sont $(1-y)$ et a. D'ailleurs l'action ne doit devenir nulle que pour $y=1$.

Nous admettons donc la relation

$$dy = ka(1-y)\,dx \quad \text{ou} \quad \frac{dy}{1-y} = ka\,dx,$$

k étant une constante qui dépend de la température et de la nature de l'acide employé.

En intégrant cette équation, on obtient

$$-\mathrm{L}(1-y) = kax + \mathrm{C}.$$

Pour déterminer la constante C, observons qu'on doit avoir $y=0$ quand $x=0$; il en résulte $\mathrm{C}=0$. On a donc

$$-\mathrm{L}(1-y) = kax,$$

et l'équation de la courbe que représente cette équation devient

$$1-y = e^{-kax}.$$

Posons $b = e^k$, il vient

$$1-y = b^{-ax}.$$

Nous allons chercher à vérifier cette équation par les données de l'expérience. Et d'abord il convient de considérer les observations faites avec une quantité d'acide quelconque, ce qui revient à faire $a=1$ dans la formule précédente; on obtient

$$1-y = b^{-x}, \quad \text{d'où} \quad \log(1-y) = -x\log b.$$

Que l'on se reporte à la première colonne du tableau II, elle renferme les valeurs de y. Si l'on calcule $\log b$ en prenant la moyenne des nombres les plus concordants fournis par les couples de valeurs de x et de y, on trouve

$$\log b = 0,01806.$$

En nous servant de cette constante pour calculer les valeurs de $(1-y)$, nous pouvons former le tableau suivant :

Tableau A.

VALEURS de x.	$1-y$ calculé.	$1-y$ trouvé.
6	0,779	0,84
12	0,607	0,62
23	0,384	0,39
30	0,287	0,30
36	0,223	0,23
48	0,135	0,14
56,5	0,095	0,10
60,75	0,079	0,07
71	0,052	0,04
80,5	0,035	0,03
84,25	0,03	0,02
95	0,019	0,01
107	0,011	0,005
119	0,007	0,0

On voit que la formule n'est bien vérifiée par l'expérience que pour la période moyenne; l'observation de la fin du phénomène est sujette à trop d'incertitudes, à cause de sa lenteur, pour qu'on puisse espérer que le calcul et l'expérience concorderont. D'autre part, le début du phénomène est accompagné d'une certaine élévation de température, due à la dilution de l'acide employé et au dégagement de chaleur produit par la réaction. Il se produit ainsi une accélération initiale qui se traduit par un

excès des valeurs de y trouvées sur les valeurs calculées. Enfin, pendant toute la durée de l'inversion, la température extérieure n'est pas invariable; malgré les précautions prises pour éviter l'influence des fluctuations atmosphériques sur les liqueurs étudiées, on n'a pas pu l'annuler. Il se produisait généralement des variations qui allaient jusqu'à 2°,5 pendant une même expérience, car celle-ci commençait ordinairement le matin pour se terminer à 10 heures du soir. Voilà des causes de perturbation bien suffisantes pour expliquer les divergences constatées entre la théorie et l'observation des faits.

Le tableau I nous fournit, dans sa quatrième colonne, les éléments d'une autre vérification de la formule; en calculant les valeurs de $(1-y)$, on arrive aux résultats suivants :

VALEURS de x.	$1-y$ calculé.	$1-y$ trouvé.
2	0,538	0,52
4	0,29	0,30
6,5	0,134	0,15
9	0,06	0,06
12,5	0,02	0,02
24	0,006	0

La concordance entre les nombres qui représentent les quantités similaires est bien satisfaisante.

Considérons le tableau VII et la courbe n° 7 qui s'y rapporte; nous pouvons calculer les nombres de la deuxième colonne à l'aide de la formule et les comparer à ceux que fournit la courbe, laquelle représente l'expérience rectifiée; il en résulte les rapprochements suivants :

Tableau B.

VALEURS de x.	HCl = $3^{gr},5$ $1-y$		HBr = $4^{gr},5$ $1-y'$	
	calculé.	trouvé.	calculé.	trouvé.
1	2	3	4	5
1	0,881	0,86	0,849	0,81
2	0,777	0,76	0,721	0,68
3	0,685	0,68	0,612	0,57
4	0,604	0,60	0,521	0,484
5	0,533	0,54	0,441	0,40
6	0,47	0,48	0,352	0,34
7	0,414	0,43	0,318	0,28
8	0,365	0,38	0,27	0,23
9	0,322	0,34	0,229	0,18
10	0,284	0,30	0,195	0,15
11	0,25	0,26	0,165	0,13
12	0,221	0,23	0,14	0,105
13	0,195	0,20	0,119	0,08
14	0,172	0,174	0,111	0,072

Les nombres des colonnes 2 et 3 sont suffisamment concordants, eu égard aux causes de discordance qui ont déjà été signalées.

On peut donc admettre que la forme de fonction

$$(1) \qquad 1-y=b^{-ax},$$

est justifiée par l'expérience, en ce qui concerne l'inversion produite par une dose déterminée d'acide, c'est-à-dire quand on pose $a=1$; mais le tableau B nous présente les résultats obtenus avec une dose d'acide égale à $3^{gr},5\times1,3$, c'est-à-dire dans le cas où $a=1,3$. Si la formule (1) est l'expression de la réalité, on doit pouvoir calculer les valeurs de $(1-y')$ par la relation

$$\log(1-y')=-1,3x\log b,$$

qui fournirait aussi

$$\log b' = 1{,}3 \log b = 1{,}3 \times 0{,}0534.$$

C'est ainsi qu'ont été obtenus les nombres qui figurent dans la colonne 4 du tableau B, en regard des valeurs trouvées par l'expérience. On voit que toutes les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs observées.

Remarquons que :

Avec $a = 1$,	on a $\log b = 0{,}0534$	Expérience.
Avec $a = 1{,}3$,	on a $\log b' = 0{,}081$	Expérience.
Tandis que......	$\log b' = 0{,}06942$	Calcul.

La conclusion qu'il faut tirer de là sera développée plus bas.

Nous nous sommes servi de l'expérience qui est résumée par le tableau VIII ou plutôt par la courbe n° 9, pour calculer les valeurs de $(1 - y)$, qui sont indiquées ci-après en regard des nombres fournis par la courbe.

Tableau C.

VALEURS de x.	$HCl = 2^{gr},0$ — $1 - y$ calculé.	$HCl = 2^{gr},0$ — $1 - y$ trouvé.	$HCl = 4^{gr},0$ — $1 - y'$ calculé.	$HCl = 4^{gr},0$ — $1 - y'$ trouvé.
3	0,8	0,8	0,64	0,588
4	0,742	0,744	0,55	0,485
5	0,69	0,693	0,475	0,40
6	0,64	0,64	0,409	0,325
7	0,594	0,595	0,35	0,265
8	0,551	0,55	0,30	0,216
9	0,512	0,513	0,26	0,175
10	0,475	0,473	0,22	0,14
11	0,441	0,44		
12	0,409	0,405		
13	0,38	0,376		
14	0,35	0,35		
24	0,168	0,175		

Les valeurs calculées pour $(1-y)$ coïncident avec les valeurs observées. Quant à celles de $(1-y')$, on les a déduites de la formule

$$1-y=b^{-ax},$$

en employant le coefficient b obtenu dans l'autre série de déterminations et faisant $a=2$. Comme il y a désaccord entre le calcul et l'expérience, il faut conclure que la fonction dont il s'agit ne représente pas l'influence de la proportion d'acide. On arrive à des résultats aussi erronés en remplaçant, dans la formule, a par a^2.

L'hypothèse que nous avons faite, au commencement de cette discussion théorique, n'est donc vraie qu'en partie, et relativement au poids du sucre. L'impossibilité de trouver une expression analytique complète de la réaction des acides sur le sucre nous force, en définitive, à la représenter par une relation de la forme

$$1-y=[kf(a)]^{-x},$$

où $f(a)$ est une fonction de la quantité d'acide qui reste à déterminer. On voit que le temps nécessaire pour produire l'inversion totale est théoriquement infini.

Expérience VI. — L'expérience présente avait pour but de corroborer l'opinion qui a cours dans la science depuis peu de temps touchant la constitution des bisulfates alcalins au sein des liqueurs aqueuses. Les épreuves de la calorimétrie conduisent à admettre une décomposition partielle de ces sels par l'eau. Il m'a paru que la mesure de cette décomposition pourrait résulter de la comparaison de l'action inversive de ces solutions avec celle de l'acide sulfurique consignée dans le tableau II.

On a pris : sucre, 7 grammes; bisulfate de potasse, quantité pouvant fournir 5 grammes d'acide libre (SO^4H).

La liqueur occupait 100 centimètres cubes.

Le tableau suivant représente le résultat des observations :

Tableau IX.

DURÉE du CONTACT.	RAPPORT du sucre transformé au sucre primitif.
5^{h}	0,07
11	0,14
13	0,16
23.30	0,25
36.30	0,35
47.30	0,40
120	0,73

On a jugé inutile de poursuivre cette expérience jusqu'à son terme, sa signification étant suffisamment établie. Il en ressort qu'une quantité d'acide sulfurique voisine de 4-5 décigrammes était libre dans la liqueur : c'est $\frac{1}{10}$ environ du poids de l'acide susceptible d'être séparé théoriquement par l'eau du sulfate neutre de potasse. Ce résultat doit être d'ailleurs considéré comme particulier aux conditions de concentration dans lesquelles le bisulfate de potasse avait été placé.

Expérience VII. — Cette expérience a été instituée pour déterminer dans quelle mesure l'eau décompose le sulfate d'ammoniaque.

On a mis en contact 7 grammes de sucre et 13^{gr},9 de sulfate d'ammoniaque dans 100 centimètres cubes d'eau. En employant une solution plus étendue, on aurait peut-être favorisé la décomposition; mais la lenteur de l'action inversive aurait pu s'accroître dans une plus grande proportion.

Au bout de soixante heures, l'action était nulle.

Il en résulte que le sulfate d'ammoniaque n'est pas sensiblement décomposé par l'eau à la température ordinaire. Je n'ai pas opéré à la température de 100 degrés, parce que l'eau seule intervertit le sucre dans ces conditions.

Dans le même ordre d'idées, j'ai cherché l'action du sulfate d'alumine sur le sucre. Une solution contenant les éléments de 5 grammes d'acide sulfurique (SO^4H) pour 100 centimètres cubes a fourni les résultats consignés ci-après (deuxième colonne) :

Tableau X.

Action du sulfate d'alumine sur le sucre de canne.

DURÉE du CONTACT.	RAPPORT DU SUCRE TRANSFORMÉ AU SUCRE PRIMITIF, POUR LES POIDS DE SEL.	
	$Al^2S^3O^{12} = 11,343$ (A).	$Al^2S^3O^{12} = 5,671$ (B).
6h,30	0,04	
14	//	0,04
21	0,05	//
24,15	//	0,05
34,15	0,08	//
37,15	//	0,07
118	0,16	//
216	//	0,28
254	//	0,32
296	0,31	//
325	//	0,41
334	0,36	//

Cette expérience est intéressante à deux titres : les nombres de la deuxième colonne montrent que la décomposition du sulfate d'alumine par l'eau est très-faible, puisqu'on doit évaluer la quantité d'acide SO^4H libre dans la liqueur à moins de $0^{gr},1$ (*voir* le tableau II), c'est-à-dire à moins de $\frac{1}{50}$ de l'acide qui pouvait se séparer de l'alu-

mine. L'acide acétique n'a pas accru la décomposition produite par l'eau pure.

Les nombres de la troisième colonne se rapportent à une solution deux fois plus étendue que la première; ils montrent qu'il y a, au début, une quantité d'acide libre moindre, absolument parlant, que dans la solution A; mais, au bout de deux cents heures environ, ces quantités deviennent égales. Il s'ensuit que la décomposition du sulfate d'alumine par l'eau est progressive, ce que l'on pourrait déjà conclure de l'examen attentif des nombres d'une seule colonne.

On ne peut guère croire que la décomposition ait surpassé $\frac{1}{50}$ du poids du sel introduit dans la liqueur, pour le temps qu'a duré l'expérience, et il est probable qu'elle avait atteint sa valeur maximum. On sait que quelques chimistes considèrent les sels doubles comme subissant une décomposition sous l'influence de l'eau : cette hypothèse pouvait être soumise au contrôle des expériences de l'ordre de celles que je rapporte ici. Une solution d'alun potassique n'a nullement interverti le sucre de canne après un contact de quarante-huit heures; or, si ce sel avait été scindé en ses éléments, sulfate d'alumine et sulfate de potasse, l'action inversive aurait eu lieu.

Expérience VIII. — On sait que certaines bases faibles n'empêchent pas quelques acides, avec lesquels elles forment des sels chimiquement neutres, d'intervertir le sucre : tel est l'oxyde de zinc. Il y avait intérêt à chercher si les alcaloïdes se comportent autrement. Les sels à étudier devaient être stables et bien définis. On a examiné d'abord le sulfate basique de cinchonine, $C^{40}H^{24}Az^2O^2, SO^4H + H^2O^2$, en solution concentrée; au bout de soixante heures, il n'y avait aucune diminution dans le degré saccharimétrique de la liqueur. Le résultat a été le même pour une solution de sulfate de quinine obtenue à la faveur de l'acide acétique.

Le chlorhydrate basique de quinine

$$C^{40}H^{24}Az^{2}O^{4},HCl + 3HO$$

a été étudié à son tour : il n'a pas exercé plus d'action que le sel précédent.

Le chlorhydrate de morphine s'est montré également inactif.

Il résulterait donc, de ces trois expériences, que les sels bien définis de certains alcaloïdes, qui n'offrent pas une réaction acide au papier de tournesol, n'éprouvent aucune décomposition de la part de l'eau.

Après avoir constaté que le sulfate de zinc agissait avec une lenteur extrême sur le sucre, je me suis assuré que l'inversion était activée par une addition d'acide acétique. Il faut en conclure que le sulfate de zinc ne se comporte pas comme les sulfates alcalins, qui, d'après les travaux auxquels je vais faire allusion, ne sont pas du tout décomposés par l'acide acétique.

Expérience IX. — D'après les expériences de M. Berthelot, les acides faibles sont déplacés par les acides forts dans leurs solutions salines, en un temps aussi court que celui des réactions chimiques dites *instantanées*. Il m'a paru utile de corroborer les épreuves thermochimiques par la méthode de l'inversion.

J'ai mis en présence la dose ordinaire de sucre, 8gr,6 d'acétate de soude et un poids équivalent d'acide chlorhydrique. La déviation observée immédiatement dans le tube du saccharimètre a conservé une valeur constante pendant vingt-quatre heures, ce qui n'aurait pas eu lieu si une quantité même très-faible d'acide chlorhydrique était restée libre. On sait d'ailleurs que l'acide acétique n'agit à froid qu'avec une lenteur extrême sur le sucre de canne. L'expérience précédente nous présente donc une confirmation des résultats obtenus par le savant que je viens de nommer. Elle fournit aussi un procédé, et des plus sûrs,

pour reconnaître la présence des acides minéraux libres, dans le vinaigre, ou dans des liquides obtenus au cours de recherches toxicologiques.

En général, il sera possible d'apprécier, par cette méthode, le déplacement réciproque de deux acides, quand l'un d'eux possédera une action inversive beaucoup plus faible que l'autre à l'égard du sucre.

Expérience X. — Jusqu'ici il ne s'est pas établi dans la Science une notion bien précise sur le mécanisme de l'inversion du sucre de canne. J'ai pensé qu'on pourrait trouver une analogie entre ce phénomène et quelque réaction mieux connue, en étudiant le sens du mouvement de chaleur qui l'accompagne. Il y avait quelques raisons de croire, *a priori*, que l'inversion qui est favorisée par une élévation de température, et qui est une sorte de décomposition du sucre en glucose et en lévulose avec fixation d'une molécule d'eau, pourrait absorber une certaine quantité de chaleur; mais, d'autre part, il était permis de rapprocher le sucre de canne des éthers, qui se décomposent en fixant de l'eau et avec dégagement d'un certain nombre de calories. La solution de cette question a été cherchée de la manière suivante. On a fait séjourner dans le bain-marie d'un alambic entouré d'eau bouillante un vase de verre mince contenant 500 grammes environ d'acide chlorhydrique étendu (acide réel $= 38^{gr}$); dans la même enceinte se trouvait un matras contenant une solution de 60 grammes de sucre dans 30 grammes d'eau. Les vases étaient isolés du fond et des parois de l'enceinte. Les liquides étant arrivés à une température commune et stationnaire, on versait la solution sucrée dans l'acide, pendant qu'on agitait avec un thermomètre sensible.

Voici les résultats obtenus dans deux expériences :

	I.		II.	
	m	o	m	o
Température initiale............	"	45,2	"	49,5
Température du mélange après...	2	46,8	2	52,1
»	5	47,0	4	52,0
»	10	47,0	6	51,8
»	15	46,8	10	51,6
»	22	46,8	14	51,4
»			23	51,0

Dans la deuxième expérience, les résultats sont plus saillants que dans la première, parce qu'on opérait à une température plus élevée : ainsi l'on a constaté une élévation de température de 2°,6 dans des circonstances défavorables, car cet accroissement se répartissait sur une masse d'environ 600 grammes d'eau, et un thermomètre assez volumineux y prenait part. Il n'y a pas lieu de craindre que la dilution de l'acide chlorhydrique par l'eau de la solution sucrée ait contribué au développement de chaleur; car, dans les conditions de l'expérience, cette cause d'échauffement est négligeable; d'ailleurs la dilution du sucre devait produire un effet contraire.

En somme, il me paraît bien démontré que l'inversion du sucre est un phénomène exothermique, et c'est ce qui la rend nécessaire toutes les fois qu'un acide assez puissant se trouve en présence de ce principe immédiat.

SUR LE CHARBON D'ALGUES;

Par M. Ed. MORIDE.

Le *charbon d'algues*, avant 1864, n'était jamais entré dans le commerce. Tous ceux qu'on avait produits jusque-là avaient été fabriqués en vase clos et en petite quantité, en vue d'obtenir du gaz d'éclairage des goëmons ou bien d'en retirer des carbures liquides, des sels de potasse, du brome, de l'iode et de l'ammoniaque.

Frappé de la facilité avec laquelle le charbon produit par la combustion des grandes Laminaires à l'air (*L. digitata, L. saccharina*, etc.) se refroidissait promptement, j'eus l'idée d'établir sur les plages de la mer, où les *fucus* abondent à chaque marée, de petits fours mobiles construits au moyen de pierres sèches entourées d'algues fraîches et surmontées de 6 à 8 barreaux de fer.

Je ménageai du côté du vent une ouverture assez large, dans le but de permettre à l'air de s'y introduire en quantité suffisante pour refroidir le charbon et, d'autre part, de faciliter aux travailleurs le moyen de le retirer au fur et à mesure de sa production.

Depuis cette époque, presque tous les habitants des côtes de l'ouest et spécialement de la Vendée et de la Bretagne, qui, avant nous, ne fabriquaient que des soudes de varechs de mauvaise qualité, se sont mis à pratiquer cette méthode. A Noirmoutiers seulement, plus de deux cents fours fonctionnant continuellement fournissent le pain de chaque jour à la population indigente de la presqu'île ; et chaque année, depuis douze ans, il en est sorti en moyenne de 60 000 à 100 000 hectolitres de charbon d'algues au prix moyen de 80 centimes à 1 franc l'un. Tous ces produits ont été employés et le sont encore

à l'extraction des sels de potasse, de l'iode, du brome, ou bien, après addition de phosphates et de matières animales, à la fabrication des engrais.

100 000 kilogrammes de plantes fraîches produisent 20 000 kilogrammes de matières sèches et donnent 5000 kilogrammes de charbon, dont le poids varie de 22 à 25 kilogrammes l'hectolitre. Des 5000 kilogrammes de charbon incinéré à blanc, on obtient 3500 à 4000 kilogrammes de matière saline ou soude, renfermant des chlorures, des sulfites et sulfates, des silicates, des iodures, des bromures de potassium, de sodium et de calcium, des carbonates de chaux, des traces de magnésie et du sable.

Pour 100 de la masse obtenue, on compte environ 20 de sels de potasse, 20 de sels de soude, 28 à 30 de sels de chaux.

Il est à remarquer que, dans les plantes marines où les sels de potasse diminuent, l'iode se trouve en plus grande quantité que le brome, par exemple : le genre *Laminaria*.

Partout, au contraire, où prédominent les sels de soude, comme dans les *Fucus nodosus, vesiculosus, fruticosus,* etc., qui se découvrent à marée basse, le brome apparaît bien plus abondant que l'iode.

En fabriquant de la soude par l'ancienne méthode, on obtient à peine, à Noirmoutiers, sur 100 000 kilogrammes de goëmons frais ou 20 000 kilogrammes de goëmons secs, 3000 kilogrammes de soude sulfureuse bleuâtre, chargée de sable, de silicates, et dont la valeur atteint à peine 36 à 40 francs les 1000 kilogrammes, soit pour le tout 120 francs au maximum.

De la même quantité de varechs on obtient, par le nouveau procécé, 227 hectolitres de charbon à 80 centimes en moyenne, ou 180 francs, ce qui donne aux brûleurs une plus-value de 60 francs par 20 000 kilogrammes de goëmons secs.

Le charbon d'algues est un excellent désinfectant et un puissant absorbant. En effet 100 kilogrammes de ce produit peuvent solidifier et désinfecter un poids égal au leur de sang ou de matières fécales épaisses.

En raison de sa propriété hygrométrique, de la présence des sels de potasse, des petites quantités de phosphates assimilables et d'azote que renferme ce charbon, il est évident qu'il peut rendre d'éminents services à l'agriculture de notre pays.

Une fois lessivé, le charbon d'algues est un excellent décolorant.

Tous les sels qu'on en extrait par l'eau sont incolores, légèrement alcalins, peu sulfureux, chargés d'iode et de brome que la chaleur modérée à laquelle le charbon a été produit n'a pas volatilisés en aussi grande abondance que cela se produit dans la fabrication de la soude brute comme on la pratiquait autrefois.

Les sels d'algues sont employés comme bains médicamentaux ou hygiéniques; ils sont résolutifs et excitants.

Chaque bain d'algue représente les sels contenus dans 50 kilogrammes de goëmons fraîchement cueillis.

Ce sont les grandes Laminaires qui végètent surtout dans les mers profondes qu'on emploie de préférence à la fabrication des *bains d'algues*. Les *soudes spongieuses* sont produites au moyen d'un ventilateur monté sur une brouette que l'on transporte facilement à travers les sables, partout, sur les plages et les rochers, où ont été amassés les varechs.

On approche l'appareil près des meules d'algues sèches ou à demi-sèches, on dispose près d'elles le petit fourneau que nous avons déjà décrit, on l'allume et on le recouvre sans cesse de varechs en mettant en œuvre le ventilateur, qui alimente le feu selon les exigences de l'opération.

De cette manière, on peut produire par jour, avec trois

ouvriers, de 4000 à 6000 kilogrammes de soude, tandis qu'il fallait au moins vingt-quatre à trente-six heures d'un travail très-pénible, effectué par cinq ou six personnes, pour faire un pain de soude brute, dure et sulfureuse, de 1000 à 1500 kilogrammes.

Cette soude frittée semble devoir être utilisée dans la fabrication des engrais, où la présence de la potasse est si nécessaire pour l'extraction du brome et de l'iode. Elle peut fournir d'immenses quantités de potasse à bon marché et améliorer ainsi notre sol et les vignobles qui s'épuisent.

SUR LES PHÉNOMÈNES DE DIFFRACTION PRODUITS PAR LES RÉSEAUX CIRCULAIRES;

PAR M. J.-L. SORET.

Je donne le nom de *réseaux circulaires* à des écrans opaques, percés d'une série d'ouvertures présentant la forme d'anneaux concentriques.

Interposés sur le passage d'un faisceau de rayons lumineux, ces réseaux produisent des phénomènes de diffraction, variables suivant les relations qui existent entre les diamètres des anneaux et leur largeur. Je m'arrêterai surtout, dans ce Mémoire, à l'examen d'un cas spécial donnant lieu à des résultats remarquables, qui, à ma connaissance, n'ont pas encore été décrits.

Supposons que, sur une lame de verre, on trace un grand nombre de circonférences concentriques, dont les rayons soient proportionnels aux racines carrées de la série des nombres naturels. La première circonférence ayant un rayon arbitaire a, la deuxième aura pour rayon $a\sqrt{2}$; la

troisième, $a\sqrt{3}$; la $n^{ième}$, $a\sqrt{n}$. Par un procédé quelconque, on recouvrira d'une substance opaque les surfaces comprises entre la première circonférence et la deuxième, entre la troisième et la quatrième, entre la cinquième et la sixième, etc. Le petit cercle central sera donc transparent, et entouré d'une série d'anneaux également transparents : c'est ce que j'appellerai, pour abréger, un *réseau circulaire positif*. Si, au contraire, on rend opaque le petit cercle central de rayon a et les anneaux compris entre la deuxième et la troisième circonférence, entre la quatrième et la cinquième etc., on aura un *réseau circulaire négatif*. Les propriétés de ces deux sortes de réseaux sont, du reste, à peu près les mêmes.

Faisons tomber normalement, sur un de ces réseaux positifs, un faisceau de rayons parallèles et homogènes, provenant d'un point lumineux infiniment éloigné. Appelons *axe principal* la droite, normale au plan du réseau, qui passe par le point lumineux et le centre des anneaux concentriques.

Il est évident, en premier lieu, que les vitesses de vibration, envoyées par tous les points des parties transparentes du réseau, arriveront en coïncidence de phase sur un écran placé à une distance infinie dans le prolongement de l'axe, derrière le réseau; par conséquent, si l'on regarde à l'œil nu, ou avec une lunette dirigée suivant l'axe principal, on verra le point lumineux, comme si le réseau n'existait pas, sauf en ce qui concerne l'intensité de la lumière.

Considérons maintenant un point situé sur l'axe principal, toujours derrière le réseau, et à une distance f_1 du centre du réseau, donnée par la formule $f_1 = \frac{a^2}{\lambda}$, λ étant la longueur d'ondulation. Il est facile de voir qu'en ce point les vitesses de vibration envoyées par le petit cercle central arriveront en coïncidence de phase avec celles qui

sont envoyées par tous les anneaux transparents, ces dernières étant en retard d'un nombre entier de longueurs d'ondulation : donc ce point constituera un véritable foyer réel du point lumineux (premier foyer réel). C'est là une conséquence immédiate de la théorie élémentaire des ondulations.

Pour un autre point situé également sur l'axe principal, plus près du réseau, à une distance $f_2 = \frac{a^2}{2\lambda}$, on aura de même, théoriquement, un deuxième foyer réel; enfin on aura un troisième, un quatrième foyer réel, etc., à des distances $f_3 = \frac{a^3}{3\lambda}$, $f_4 = \frac{a^4}{4\lambda}$, ... Seulement, si les largeurs relatives des anneaux opaques et transparents sont bien celles que nous avons indiquées, le deuxième foyer et les autres foyers d'ordre pair seront annulés; car chaque anneau est formé, dans ce cas, d'un nombre égal de zones élémentaires agissant en sens contraire. Pour des largeurs relatives des anneaux différentes, ces foyers d'ordre pair pourront exister et d'autres disparaître.

Ces divers foyers réels pourront être considérés comme les centres d'ondes paragéniques sphériques convergentes. Entre eux, il n'y a pas de concentration de lumière sur l'axe, si les anneaux sont suffisamment nombreux.

De l'autre côté du réseau, c'est-à-dire du côté où arrive l'onde plane incidente, on aura des foyers virtuels, situés sur l'axe à des distances $f_1, f_2, f_3, \ldots$ Ces points seront les centres d'ondes paragéniques sphériques divergentes, les vitesses de vibration envoyées par les plus grands anneaux étant en avance d'un nombre entier de longueurs d'ondulation sur les vitesses provenant des anneaux plus petits et du centre du réseau.

Ainsi, si l'on ne tient compte que du premier foyer réel et du premier foyer virtuel, les autres ayant moins d'im-

portance, on peut dire qu'un de ces réseaux joue à la fois le rôle d'une lame à faces parallèles, d'une lentille convergente et d'une lentille divergente, pour la lumière émanant d'un point situé à une distance infinie sur l'axe principal.

Il en sera encore de même pour un point lumineux situé à une petite distance angulaire de l'axe principal, sur un axe secondaire passant par le centre du réseau. Si donc, au lieu d'un seul point lumineux, on a un objet lumineux, on devra obtenir des images de cet objet, dont l'une sera située à l'infini, une autre sera réelle et placée à la distance f_1 derrière le réseau, une autre sera virtuelle et placée à la distance f_1 en avant du réseau; en outre, on pourra avoir des images réelles ou virtuelles d'un ordre plus élevé.

Comme il est facile de le concevoir, il n'est pas nécessaire que la source de lumière soit infiniment éloignée. Que l'onde incidente soit plane ou sphérique, il se formera toujours des foyers réels ou virtuels à une distance variable, comme avec les lentilles ordinaires.

Des raisonnements analogues conduiraient aux mêmes résultats pour les réseaux circulaires négatifs.

J'ai cherché à vérifier, par l'expérience, ces conséquences de la théorie, et j'y suis parvenu d'une manière démonstrative, bien que les réseaux que j'ai employés soient loin de réaliser une perfection qui, on le comprendra, est difficile à atteindre.

Ces réseaux ont été obtenus de la manière suivante : on a fait un dessin à l'encre de Chine, formé de 196 cercles concentriques dont les rayons sont proportionnels aux racines carrées des nombres naturels. Le premier cercle a 25 millimètres de rayon; le plus grand a, par suite, 350 millimètres de rayon. On a noirci les anneaux compris entre la première et la deuxième circonférence, entre la troisième et la quatrième, etc. On a fait ainsi, en noir sur blanc, la figure d'un grand réseau circulaire positif, ayant 98 anneaux concen-

triques. Le dessin a été reproduit, par photographie sur verre, à des réductions variant du vingt-cinquième au centième, les clichés étant positifs ou négatifs.

Cette reproduction photographique présente des inconvénients qu'il n'est pas facile d'éviter complétement : 1° les défauts d'homogénéité des lames de verre sur lesquelles on opère et le non-parallélisme de leurs faces introduisent immédiatement des différences de phases dans la lumière qui les traverse; 2° le dessin photographique est très-délicat, et il suffit d'un frottement léger pour l'effacer ; dans les clichés ordinaires on le fixe par un vernis, mais pour les réseaux la couche de vernis n'est pas assez égale, et il en résulte des différences de phases qui rendent le réseau très-imparfait. Si donc on ne veut pas risquer une détérioration facile, il faut protéger le cliché par une seconde lame de verre mince dont les défauts ou le non-parallélisme à la première introduisent facilement quelques perturbations; la photographie même donne des résultats assez variables : si la pose est longue, les parties attaquées par la lumière, qui deviennent opaques, empiètent sur les clairs, et les proportions du dessin primitif ne sont pas bien conservées; d'autre part, il y a quelque avantage à ne pas avoir des clichés trop légers, parce qu'alors la proportion de lumière qui traverse le réseau sans modification est plus considérable relativement à celle qui a subi la diffraction, et les phénomènes sont moins visibles.

Les clichés que j'ai employés présentent donc des différences assez marquées; suivant leur réussite, ils m'ont donné des résultats plus ou moins bons, constatés par des expériences dont je citerai les principales :

I. Un faisceau de lumière solaire pénètre dans la chambre obscure par une petite ouverture de forme quelconque, carrée par exemple; on place un verre rouge sur cette ouverture; puis on dispose, à une distance conve-

nable, une lentille collimatrice qui rend les rayons parallèles et donne, à une grande distance, au fond de la salle, une image agrandie de l'ouverture. Derrière la lentille collimatrice, on place un réseau circulaire : l'image au fond de la salle subsiste; elle est seulement un peu moins nette, ce que l'on peut attribuer à l'imperfection du réseau, et elle se détache sur un fond lumineux plus ou moins éclairé et étendu, suivant le cas.

On place un écran blanc à la distance f_1 correspondant au premier foyer [1] : on obtient une nouvelle image de l'ouverture plus petite, assez vive et nette; mais, en dehors de cette image, l'écran est aussi éclairé, ce qui doit être. En rapprochant l'écran du réseau à la distance f_2, on observe une deuxième image plus petite, très-peu visible avec les réseaux au $\frac{1}{25}$, dans lesquels la proportion des clairs et des obscurs est assez bien gardée par la photographie, mais souvent bien accentuée avec les petits réseaux où les anneaux opaques empiètent sur les anneaux transparents. Il y a du reste à cet égard de très-grandes différences, suivant les clichés.

On peut, en général, distinguer facilement la troisième image en plaçant l'écran à la distance f_3, surtout si l'on emploie un réseau négatif, car elle se détache alors sur un fond plus obscur.

A des distances intermédiaires on n'a pas d'image, mais une simple tache lumineuse.

II. On répète l'expérience en enlevant le verre rouge, c'est-à-dire avec la lumière blanche.

L'image éloignée provenant de la lumière qui n'a pas subi de diffraction est blanche; elle se détache sur un fond légèrement éclairé, et elle est entourée d'une auréole co-

---

(1) Les distances focales sont environ de $1^m,60$ pour les réseaux au $\frac{1}{25}$, de $0^m,4$ pour ceux au $\frac{1}{50}$, de $0^m,1$ pour ceux au $\frac{1}{100}$.

lorée d'autant plus visible que l'on emploie un réseau plus grand. Ce champ lumineux et cette auréole proviennent de la lumière diffractée, d'abord convergente, qui passe au premier foyer réel, puis qui devient divergente; et comme les rayons de diverses couleurs sont inégalement diffractés, le champ n'a pas la même étendue pour toutes les couleurs, il est plus grand pour le rouge. La distance focale variant proportionnellement au carré du rayon du réseau, ce champ est beaucoup plus grand et moins éclairé quand on fait usage des petits réseaux.

En plaçant l'écran blanc approximativement à la distance f_1, on reconnaît que le réseau produit l'effet d'une lentille non achromatique et très-dispersive. A la distance focale convenable pour les rayons rouges, l'image est rouge, assez nette, entourée d'une auréole bleue; en éloignant l'écran, l'image passe au jaune, au vert, et enfin au bleu avec une auréole rouge.

On obtient de même des images d'ordre supérieur à des distances plus petites.

III. On prend une lunette astronomique ordinaire, on en enlève l'objectif et on le remplace par un réseau positif ou négatif; on vise avec la lunette un objet lumineux, tel qu'une bougie ou un bec à gaz placé à une distance un peu grande. On obtient une image renversée de la flamme dans un champ moins lumineux; elle est sans doute bien moins nette qu'avec l'objectif ordinaire, mais elle est parfaitement reconnaissable, et passe du rouge au bleu quand on fait varier la mise au point. En raccourcissant la lunette, on obtient la seconde et la troisième image.

Comme exemple, je citerai les résultats d'une expérience faite avec un réseau de 14 millimètres de diamètre

$$(a = 0^{\text{mm}},5).$$

On place une lampe modérateur à l'extrémité de la salle

où l'on opère ; à une distance de $7^m,50$ on place le réseau, fixé à un support convenable ; puis, sur le prolongement de la ligne allant de la flamme au réseau, on dispose un oculaire avec lequel on observe. En le plaçant à $0^m,740$ [1] en arrière du réseau, on n'aperçoit qu'un champ lumineux, sans image et sans coloration sensible. On rapproche le réseau : on voit d'abord se former une tache bleue au centre, puis apparaît l'image confuse de la flamme colorée en bleu ; elle devient assez nette, mais entourée d'une auréole rouge quand le réseau n'est plus qu'à $0^m,505$ de l'oculaire. A $0^m,477$, l'image est verte ; à $0^m,440$, elle devient jaune avec une auréole violacée ; puis elle passe au rouge avec auréole bleue et conserve sa netteté jusqu'à $0^m,405$. Au delà on n'a plus qu'une tache rouge de moins en moins visible, qui disparaît à $0^m,320$. En continuant à rapprocher le réseau, on voit vaguement apparaître une tache brun rouge, qui est le rudiment de la deuxième image ; en même temps on commence à distinguer l'ombre confuse des cercles du réseau. A $0^m,185$, on a une tache noire avec centre bleu ; puis la troisième image se forme : elle est vert bleu à $0^m,165$, jaune orangé à $0^m,145$; elle passe au rouge et conserve sa netteté jusqu'à $0^m,135$. Le centre redevient de nouveau obscur, mais à $0^m,090$ on voit apparaître une nouvelle image, qui est la cinquième.

Pour s'assurer que ce n'est pas la partie centrale seule du réseau qui produit le phénomène, on recouvre le centre et les plus petits anneaux avec un petit disque métallique, de 9 millimètres de diamètre, fixé à la cire. La lampe étant à $7^m,50$ du réseau, on observe l'image jaune en plaçant l'oculaire à $0^m,440$, et l'image rouge à $0^m,415$. En rapprochant encore l'oculaire, il se forme dans l'intérieur de la tache

---

[1] Cette distance, ainsi que les suivantes, est prise à partir du foyer de l'oculaire, qui est à 5 millimètres en avant de la première lentille.

rouge un cercle noir qui va en grandissant; le noir paraît de plus en plus obscur jusqu'à ce qu'il reparaisse une nouvelle image.

Inversement, en éliminant les anneaux extérieurs par des diaphragmes, le phénomène continue à se produire, mais les couleurs sont d'autant moins vives que le nombre d'anneaux est plus faible. Lorsque l'ouverture du diaphragme était assez petite pour qu'il n'y eût de découvert que les trois anneaux du centre et la moitié du quatrième, on obtenait une image vague, en plaçant l'oculaire à $0^m,580$; l'image était assez nette à $0^m,360$. Les différences de coloration étaient à peine sensibles.

Je ne rapporte ces chiffres que comme une indication générale de la marche du phénomène. Je rapporterai plus loin quelques mesures plus précises faites avec des sources de lumière de longueur d'onde déterminée.

Nous venons de voir que l'on peut former une lunette avec un réseau pour objectif; inversement, on peut la disposer avec son objectif ordinaire en verre, mais en remplaçant l'oculaire par un petit réseau circulaire au $\frac{1}{100}$. L'image renversée est très-nette, à peine colorée et se détachant dans un champ lumineux.

On peut même former la lunette en remplaçant à la fois l'objectif et l'oculaire par des réseaux; mais l'observation est difficile et l'image sans netteté : l'œil a toujours une tendance à voir directement la flamme comme au travers de simples lames de verre, et il est en outre troublé par les images virtuelles du réseau objectif, fonctionnant comme lentille concave.

IV. — On peut encore former des lunettes de Galilée avec un objectif ordinaire et un réseau circulaire pour oculaire, ce qui montre que ce dernier joue aussi le rôle de lentille divergente. Il suffit de placer un petit réseau à une distance convenable de l'objectif, et moindre que la dis-

tance focale de ce dernier, pour voir apparaître avec beaucoup de netteté l'image directe, toujours dans un champ lumineux.

V. Un petit réseau seul fonctionne comme une loupe pour un objet fortement éclairé par exemple, lorsqu'on regarde par transparence une photographie sur verre à une distance plus petite que celle de la vision distincte. Il va de soi que les clairs et les foncés sont moins accentués qu'avec une loupe ordinaire.

Dans ces dernières expériences, où l'on emploie de petits réseaux comme oculaires convergents ou divergents ou bien comme loupe, il est préférable d'employer des clichés négatifs, à cercle central opaque, car, avec un réseau positif, on pourrait croire que c'est seulement au cercle central transparent qu'il faut attribuer le phénomène. On sait, en effet, qu'un simple trou percé dans une carte, placée devant l'œil, joue le rôle d'une loupe; il est peut-être moins généralement connu qu'il joue aussi le rôle de lentille divergente, et qu'on peut l'employer comme oculaire d'une lunette de Galilée. Mais, dans ces conditions, l'image n'a pas une grande netteté; elle est analogue aux images qui se forment au fond d'une chambre obscure au travers d'un petit trou percé dans le volet; il n'y a pas de distance précise à laquelle l'image se définisse ou cesse de se produire. En employant un réseau positif comme oculaire, convergent ou divergent, on est donc exposé à confondre les deux effets, qui sont dus à deux causes différentes; je dirai même qu'on les obtient tous les deux à la fois et que l'on arrive à les distinguer avec quelque habitude. En employant des réseaux négatifs, la même confusion n'est plus à redouter.

Il importe aussi d'établir la différence entre le cas des réseaux circulaires et les phénomènes de diffraction qui se produisent soit avec un petit disque opaque, soit avec

une petite ouverture circulaire, phénomènes qui ont été étudiés par Fresnel, M. Abria et d'autres physiciens.

Dans le cas d'un petit disque éclairé par un point lumineux, on a, au centre de l'ombre, un très-petit cercle brillant, et cela quelle que soit la distance de l'écran, pourvu qu'elle ne soit pas trop petite ou trop grande. Si, au lieu d'un point lumineux, on prenait comme source un objet lumineux, il serait possible qu'on eût une sorte d'image dans certaines conditions; mais cette image serait blanche avec la lumière blanche, et se produirait avec plus ou moins de netteté à toute distance, circonstances toutes différentes de celles que l'on observe avec les réseaux circulaires.

Quant à une petite ouverture circulaire, on sait que, suivant la distance, on observe sur un écran une tache lumineuse, dont le centre est tantôt brillant, tantôt obscur, si l'on opère avec une lumière homogène; le passage des maxima aux minima d'intensité s'effectue par degrés insensibles. Avec la lumière blanche, ces alternatives se traduisent par des variations de coloration du centre. Il y a donc là quelque analogie avec les phénomènes des réseaux circulaires; et même, dans le cas spécial des réseaux positifs dont nous avons parlé jusqu'ici, il y a coïncidence entre les maxima d'intensité que produirait la diffraction au travers du petit cercle transparent central et les positions du premier foyer du réseau, et des autres foyers d'onde impairs, tandis que les minima coïncident et annulent les images qui se formeraient aux foyers d'ordre pair. Mais c'est là une coïncidence particulière : ce qui détermine dans un réseau la position des foyers, c'est la distance d'un anneau transparent à l'autre, en sorte que, s'il y avait entre les cercles une autre relation de largeur que celle qui a été indiquée, il n'y aurait plus coïncidence des foyers du réseau avec les maxima ou minima produits par le cercle

transparent central. Nous en verrons un exemple tout à l'heure. En résumé, les effets de diffraction par les petites ouvertures circulaires sont aux phénomènes des réseaux circulaires ce que les spectres de première classe des fentes sont aux spectres de seconde classe des réseaux rectilignes.

J'ajouterai encore que les images réelles ou virtuelles qu'engendrent les réseaux circulaires peuvent, sans grande difficulté, se voir simplement à l'œil, quand on regarde une flamme au travers du réseau placé à une distance convenable.

Par réflexion, comme il est facile de le concevoir, on obtient des résultats tout à fait analogues; l'observation est seulement un peu plus difficile, et il convient, pour l'expérience, d'employer des clichés photographiques qui ne soient pas protégés par une seconde lame de verre.

J'ai aussi étudié des réseaux faits par un autre procédé et différant de ceux que j'ai décrits plus haut par la largeur relative des anneaux transparents et des anneaux opaques.

Ils sont tracés sur une lame de verre recouverte de noir de fumée; chaque anneau transparent est formé par un simple trait circulaire produit avec un style; ils ont donc tous la même largeur, mais ils sont espacés d'après la loi suivante. Le centre est opaque, le premier anneau transparent a un rayon d'une longueur $a\sqrt{\frac{3}{2}}$, le deuxième $a\sqrt{\frac{7}{2}}$, le quatrième $a\sqrt{\frac{11}{2}}$, le cinquième $a\sqrt{\frac{15}{2}}$, ...
Dans un échantillon très-bien réussi, le réseau est formé de 100 traits transparents concentriques ayant $\frac{1}{70}$ de millimètre de largeur environ. L'examen microscopique accuse une grande régularité dans leur disposition. La valeur de a est de $0^{mm},42426$, le centième cercle transparent a pour rayon $5^{mm},9925$. Un second échantillon, moins bien réussi,

construit dans les mêmes dimensions, mais dont les traits transparents sont plus larges et se confondent dans la partie marginale, donne néanmoins aussi de bons résultats (1).

Il est facile de voir que ces réseaux doivent donner lieu à des phénomènes tout à fait analogues aux précédents : les traits transparents des réseaux au noir de fumée correspondent, par leur position, au milieu des anneaux transparents d'un réseau photographique négatif.

L'expérience montre que l'on obtient des images plus nettes et plus vivement colorées, ce qui résulte en partie de la plus grande perfection du réseau, en partie de ce que la quantité de lumière qui passe sans être diffractée est notablement plus faible, puisque les anneaux opaques, surtout près du centre, sont beaucoup plus larges que les anneaux transparents.

En disposant un de ces réseaux à la place ordinaire du prisme sur un spectroscope, et en plaçant la lunette, dont on a enlevé l'objectif, dans le prolongement du tube qui porte la fente et la lentille collimatrice, on distingue très-bien l'image de la fente dont la couleur varie avec la mise au point, et est d'autant plus vive que la fente est plus étroite. En employant comme source de lumière une flamme de soude, l'image se détache avec une netteté absolue sur un champ légèrement lumineux. Les expériences par projection réussissent également bien.

Ces réseaux ont la propriété de donner, avec beaucoup de netteté, les images d'un ordre supérieur ; on les distingue facilement jusqu'à la cinquième ou sixième, soit avec la lumière blanche, soit avec la lumière monochromatique. Les images d'ordre pair ne sont pas annulées, plus ou

(1) Ces réseaux ont été faits dans les ateliers de la Société genevoise pour la construction d'instruments de Physique.

moins complétement, comme avec les réseaux dans lesquels les anneaux transparents et opaques ont la même surface [1].

Je terminerai en rapportant quelques déterminations faites dans le but de comparer la distance focale des réseaux obtenue par l'expérience avec cette distance calculée théoriquement.

Pour ces comparaisons, on a employé une source de lumière monochromatique, comme une flamme de soude, ou composée d'un petit nombre d'espèces de radiations, comme un tube de Geissler à hydrogène.

On a opéré par deux méthodes différentes :

Dans la première, on plaçait la source de lumière à une grande distance du réseau, qui était monté à la place de l'objectif d'une lunette astronomique munie d'un réticule au foyer de l'oculaire. On modifiait le tirage de la lunette jusqu'à ce que l'image de l'objet lumineux fût au maximum de netteté; on mesurait alors la distance du réticule au réseau. Cette mesure doit subir une correction pour donner la distance focale du réseau; en effet l'éloignement de la source n'est pas infini. Cette correction s'effectue au moyen de la formule ordinaire des lentilles $\frac{1}{p} + \frac{1}{p'} = \frac{1}{f}$.

J'ai opéré sur le meilleur de mes réseaux sur verre enfumé et sur un réseau photographique qui n'était pas recouvert d'une seconde lame de verre. En employant le

(1) J'avais l'intention de faire faire aussi des réseaux rectilignes à traits espacés suivant une loi analogue, et produisant par diffraction les effets de lentilles cylindriques. C'était même la première idée que j'avais eue avant de songer aux réseaux circulaires; mais, à la suite de la Communication que j'ai présentée à l'Académie des Sciences, le 22 février 1875, M. A. Cornu a fait connaître ses intéressantes études sur les propriétés focales des réseaux et, en particulier, des réseaux rectilignes à traits convenablement espacés. J'ai donc renoncé à m'occuper de ce dernier cas.

premier, l'image d'une flamme d'alcool salé est d'une netteté parfaite. Avec le tube à hydrogène de la forme usitée en spectroscopie, on distingue, pour un tirage déterminé de la lunette, un petit trait rouge parfaitement net; en allongeant la lunette, on obtient un petit trait bleu qui est aussi très-net, mais la mise au point est moins facile que pour les radiations rouges.

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant, dans lequel la source de lumière est désignée par la lettre D pour l'alcool salé ($\lambda = 0,0005892$), et par C et F pour la lumière rouge ($\lambda = 0,0006562$), et bleue ($\lambda = 0,000486$) du tube à hydrogène.

Le réseau sur verre enfumé, à traits transparents égaux et de $\frac{1}{70}$ de millimètre environ de largeur, dans lequel $a = 0^{mm},42426$, est désigné par le n° 1. Le réseau photographique à anneaux transparents et opaques de surfaces égales, est désigné par le n° 3; c'est un réseau négatif de $12^{mm},25$ de diamètre, dans lequel $a = 0^{mm},4375$.

p est la distance de la source de lumière au réseau;

p' la distance focale observée directement (moyenne de plusieurs observations);

f_1 la distance focale principale déduite de l'observation par la formule $f_1 = \frac{pp'}{p+p'}$, ou calculée par la formule $f_1 = \frac{a^2}{\lambda}$.

Source.	Réseau.	p	p'	f_1 trouvé.	f_1 calculé.	Différ.
		m	mm	mm	mm	mm
C.....	1	9,7	282,6	274,6	274,3	0,3
D.....	1	9,7	316,7	306,7	305,6	1,1
F.....	1	9,7	385,0	370,3	370,3	0,0
D.....	3	10	332,6	321,9	325,0	−3,1
D.....	3	8	341,7	327,7	325,0	+2,7

Dans la seconde méthode on place la source de lumière

devant la fente d'un spectroscope; cette fente doit être disposée exactement à la distance focale de la lentille collimatrice pour que les rayons soient parallèles. On place le réseau derrière la lentille collimatrice, et l'on observe avec la lunette du spectroscope dont l'objectif ordinaire a été enlevé. On opère la mise au point, et l'on mesure la distance focale du réseau au foyer de l'oculaire; cette mesure donne directement la distance f_1 du réseau.

Les résultats de ces observations sont résumés dans le tableau suivant, où les désignations sont les mêmes que dans le précédent; le réseau n° 2 est le second réseau sur verre enfumé, moins parfait que le n° 1, ayant la même valeur de a, et dont les traits transparents sont un peu plus larges.

Source.	Réseau.	f_1 observé.	f_1 calculé.	Différence.
		mm	mm	mm
C	1	276,5	274,3	2,2
D (fente large). . . .	1	307,75	305,6	2,15
D (fente étroite) . . .	1	307,3	305,6	1,7
F	1	366,5	370,3	−3,8
C	2	273,7	274,3	−0,6
D	2	303,1	305,6	−2,5
F	2	376,0	370,3	+5,7
C	3	297,5	291,7	5,8
D	3	317,4	325,0	−7,6

On voit, d'après ces deux tableaux, que l'accord entre les résultats observés et calculés est très-satisfaisant pour les réseaux sur verre enfumé avec la flamme de soude et la lumière rouge de l'hydrogène; avec la lumière bleue de l'hydrogène la précision est moins grande. Pour le réseau photographique, qui donne des images moins nettes, la divergence est quelquefois assez considérable.

DE L'ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE A BASSES TEMPÉRATURES SUR LES ÉTHERS PROPREMENT DITS ET LES ÉTHERS MIXTES;

Par M. R.-D. SILVA,

Chef des travaux de Chimie analytique à l'École Centrale
des Arts et Manufactures.

PREMIÈRE PARTIE.

L'acide iodhydrique présente ce fait remarquable dans ses réactions sur un grand nombre de matières organiques : si ses éléments ne sont pas fixés sur la molécule du composé sur lequel il réagit, il peut y avoir combinaison sans séparation ou avec séparation d'une certaine quantité d'iode mis en liberté. Quand l'iode ne se sépare pas, les corps sur lesquels agit l'acide sont toujours oxygénés, et les produits nouveaux qui en résultent, privés d'oxygène, sont iodés. Quand l'iode se sépare, les corps qui subisssent l'action de l'acide peuvent être oxygénés, des éthers simples, des combinaisons halogéniques du carbone, des hydrocarbures et autres, mais les produits obtenus sont toujours privés d'iode et de tout autre élément halogène.

En résumé, les effets de l'acide iodhydrique sur les matières organiques se réduisent donc : dans le premier cas, à soustraire de l'oxygène et à fixer de l'iode; dans le second cas, à substituer l'iode, par suite d'un phénomène secondaire, ou tout autre élément halogène par de l'hydrogène, ou à hydrogéner.

Tel est l'exposé sommaire des résultats obtenus par un

grand nombre de travaux, parmi lesquels il faut citer en première ligne ceux de M. Berthelot [1] de M. V. de Luynes, et la remarquable expérience de Lautmann, par laquelle il transforme l'acide lactique en acide propionique. Dans tous ces travaux, l'acide iodhydrique a été employé soit à l'état naissant, soit en solutions concentrées, mais toujours à des températures plus ou moins élevées. Ce qui peut faire l'intérêt de mes propres recherches, c'est que, dans toutes les expériences que j'ai été conduit à faire, je me suis servi du gaz iodhydrique sec, les substances sur lesquelles il devait agir étant maintenues à une température comprise entre zéro et $+4^{\circ}$.

Avant d'exposer ces expériences nouvelles et les circonstances qui les ont précédées, il est nécessaire d'expliquer quelques effets très-simples de l'acide iodhydrique sur les matières organiques, et cela par l'application de certains principes théoriques admis. On sait qu'un grand nombre de faits conduisent à admettre que les alcools monoatomiques renferment un groupe (OH), oxhydryle, monovalent; et, comme la composition des iodures des radicaux alcooliques monoatomiques répond à la formule générale $C^nH^{2n+1}I$, il s'ensuit que, dans la formation de ces composés, les choses se passent comme si l'iode d'une molécule d'acide remplaçait l'oxhydryle de l'alcool pour former l'iodure correspondant, tandis que son hydrogène s'unirait à l'oxhydryle pour former de l'eau, sans qu'il y ait de l'iode mis en liberté.

$$(1)\qquad C^nH^{2n+1}OH + HI = C^nH^{2n+1}I + H^2O.$$

Mais les éthers proprement dits et les éthers mixtes sont

---

[1] Le travail relatif à l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine a été fait en commun avec M. de Luca.

aussi capables de produire des iodures sous l'influence de l'acide iodhydrique, avec formation d'eau et sans élimination d'iode. Que se passe-t-il donc dans le cas d'observation de ces éthers où l'oxygène ne se trouve pas à l'état d'oxhydryle?

On supposait qu'il y avait purement et simplement substitution : à savoir que deux molécules d'acide iodhydrique agissaient sur une molécule d'éther, que ses deux atomes d'hydrogène y remplaçaient, à l'égard de l'oxygène, les radicaux alcooliques pour former de l'eau, et que les radicaux, devenus libres, se combinaient avec de l'iode, devenu libre, pour former deux molécules de même iodure ou d'iodures différents, suivant qu'il s'agissait d'un éther proprement dit ou d'un éther mixte.

Cette manière d'expliquer les réactions n'était que la traduction immédiate de l'analyse expérimentale.

Les choses se passent-elles autrement que pour le cas des alcools? Telle n'est pas la conclusion à laquelle je suis arrivé par la suite des expériences que je vais exposer; mais, avant de les exposer, je crois devoir énumérer les circonstances qui m'y ont conduit.

Dans le courant de recherches encore inédites, j'eus à employer la méthode des sels d'argent, découverte par M. Wurtz; je voulais obtenir l'acétate d'un radical alcoolique dont j'avais un iodure ou iodhydrate. Pour diminuer la violence de la réaction, je diluai l'iodure ou iodhydrate dans de l'éther pur et anhydre. Après que la réaction se fut produite, je séparai de l'acétate, dont le point d'ébullition devait être un peu élevé, une portion de liquide bouillant jusqu'à environ 80 degrés. Dans cette portion plus volatile se trouvait l'hydrocarbure non saturé, C^nH^{2n}, qui, comme on sait, se produit toujours dans ces sortes de réactions. Pour enlever cet hydrocarbure, dont le point d'ébullition, trop rapproché de celui de

l'éther, m'interdisait d'employer la distillation fractionnée, je crus devoir l'engager dans une combinaison avec le gaz iodhydrique, qui, dans ma pensée, ne devait pas s'unir à l'éther, à une basse température, à zéro, par exemple. Je fis passer un courant d'acide iodhydrique à travers la solution éthérée, maintenue à zéro, et même un peu au-dessous, à l'aide d'un mélange de glace et de sel marin. Dans le courant de l'expérience, je constatai avec étonnement que le gaz iodhydrique était absorbé en trop grande quantité, relativement à celle de l'hydrocarbure.

En distillant le produit, je vis que l'éther avait été transformé presque complétement en iodure d'éthyle; je répétai donc l'expérience avec de l'éther seul, pur et anhydre. J'obtins encore de l'iodure d'éthyle, en quantité qui me semblait pouvoir correspondre aux vues théoriques admises, à savoir deux molécules d'iodure pour une d'éther, et je mis sur le compte de la volatilité inévitable les écarts constatés.

Ce fait inattendu m'engagea à essayer, dans les mêmes conditions, l'action du gaz iodhydrique sur les homologues supérieurs et même sur les éthers mixtes. Le hasard fit que ma première expérience porta sur l'oxyde méthylamylique. Alors je constatai la transformation complète de cet oxyde en iodure de méthyle et en alcool amylique, avec quelques traces d'iodure d'amyle, de sorte que la réaction devait être celle que représente l'équation

$$(2) \qquad \left.\begin{matrix} CH^3 \\ C^5H^{11} \end{matrix}\right\rangle O + HI = CH^3I + C^5H^{11}OH,$$

laquelle est analogue à l'équation (1).

Ce résultat remarquable me fit penser que cette réaction pourrait bien être générale, qu'elle devait se produire pour les éthers mixtes et pour les éthers proprement dits,

et que la transformation en iodure serait totale seulement dans le cas où l'alcool, formé dans une première phase, serait, par suite d'une réaction secondaire, transformé en iodure sous l'influence du gaz iodhydrique.

Ces explications me conduisirent à établir les expériences suivantes, toujours dans les mêmes conditions de température.

Action du gaz iodhydrique.

1° Sur les alcools monoatomiques anhydres;
2° Sur les éthers proprement dits;
3° Sur les éthers mixtes.

Je considère ici seulement les résultats, sans entrer dans des détails qui seront donnés dans la deuxième partie de ce travail.

I. — *Action du gaz iodhydrique sur des alcools monoatomiques anhydres maintenus entre zéro et + 4°.*

L'alcool méthylique est complétement transformé en iodure; les alcools propylique, isopropylique, isobutylique et amylique ne fournissent que des quantités très-faibles d'iodures, et il n'y a aucune relation entre ces quantités d'iodures et le nombre des atomes de carbone de la molécule de chacun des alcools.

II. — *Action du gaz iodhydrique sur les éthers proprement dits.*

Les expériences ont porté sur les oxydes de méthyle, d'éthyle, de propyle, d'isopropyle, d'isobutyle et d'amyle.

Oxyde de méthyle. — Cet oxyde se transforme complétement en iodure, sans séparation d'alcool, ce qui est conforme au résultat obtenu par l'action de l'acide iodhydrique gazeux sur l'alcool méthylique.

Oxyde d'éthyle. — Il se transforme en iodure avec formation d'alcool, et cela conformément à l'équation (2).

Pour les oxydes de propyle, d'isopropyle, d'isobutyle et d'amyle, la réaction est encore la même, mais les quantités d'oxyde qui se transforment vont en diminuant à mesure que les atomes de carbone augmentent, de sorte qu'il faut renouveler plus d'une fois l'action du gaz iodhydrique pour arriver à une décomposition complète, ou à peu près, pour les oxydes supérieurs, tels que ceux d'isobutyle et d'amyle.

III. — *Action du gaz iodhydrique sur les éthers mixtes.*

Les expériences ont été faites sur les oxydes éthylamylique et isopropylamylique. L'action n'est complète que si l'on répète l'opération deux autres fois, et pour ce dernier éther elle n'est pas bien nette; aussi elle sera ultérieurement étudiée avec plus de soin.

L'iode de l'acide s'empare du radical moins riche en carbone, de sorte que c'est le radical le plus riche en carbone qui est converti en alcool. La réaction est très-nette pour l'oxyde éthylamylique.

J'ai observé encore un cas isolé, mais se rattachant à ces deux derniers : l'oxyde propylisopropylique. C'est le radical isopropyle qui est transformé en iodure.

IV. — *Action du gaz iodhydrique sur les oxydes mixtes, dont un des radicaux est le méthyle.*

En raison de la netteté remarquable de la réaction du gaz iodhydrique sur ces composés, une des plus franches qu'on puisse obtenir en Chimie organique, j'ai cru devoir l'étudier d'une manière particulière, tout en ayant le regret de ne pouvoir préparer actuellement le premier terme de la série (l'oxyde méthyléthylique), à cause de la haute température de la saison (août).

Oxyde méthylpropylique. — Il se transforme intégralement et dès la première action du gaz iodhydrique en iodure de méthyle et alcool propylique.

Oxydes méthylbutylique et méthylamylique. — Ils se comportent exactement et de la manière la plus nette comme le précédent.

De l'ensemble des expériences que je viens d'énumérer, et tant qu'on s'y conforme, je crois pouvoir déduire les propositions suivantes :

1° Lorsque le gaz iodhydrique réagit, entre zéro et + 4°, sur un oxyde d'un même radical alcoolique monoatomique, l'hydrogène d'une molécule d'acide remplace un des radicaux de l'oxyde, et le radical séparé remplace l'hydrogène dans la molécule d'acide : il se produit un alcool et un iodure correspondants.

2° Lorsque le gaz iodhydrique réagit, entre zéro et + 4°, sur un éther mixte, l'hydrogène d'une molécule d'acide remplace le radical alcoolique moins riche en carbone, et ce radical séparé remplace l'hydrogène dans la molécule d'acide : il se forme l'iodure du radical

moins riche en carbone, et l'alcool du radical plus riche en carbone.

3° Tous les oxydes des radicaux monoatomiques mixtes, dont un des radicaux est le méthyle, sont transformés, sous l'influence du gaz iodhydrique, entre zéro et + 4°, en iodure de méthyle et en l'alcool de l'autre radical.

Cette troisième proposition rentre évidemment dans la deuxième, et si je la mentionne ici, c'est en raison de la netteté remarquable de la réaction, circonstance qui en rendra l'emploi précieux dans bien des cas.

En effet, étant donné un hydrocarbure saturé de la formule $C^n H^{2n+2}$, rien de plus facile que de le convertir en un produit monochloré, $C^n H^{2n+1} Cl$; mais, quand on veut passer de ce chlorure à l'alcool correspondant $C^n H^{2n+1} OH$, rien de plus difficile. Mais, étant donné le composé monochloré $C^n H^{2n+1} Cl$, on peut très-facilement le transformer en oxyde mixte $C^n H^{2n+1} O CH^3$, à l'aide d'une solution de potasse dans l'alcool méthylique; alors cet oxyde, traité par le gaz iodhydrique dans les conditions mentionnées, donnera directement l'alcool que l'on cherchait à obtenir.

Tel est le résultat pratique le plus simple et le plus immédiat que je crois avoir le droit de tirer des observations nouvelles que je viens de rappeler, observations qui, à mon sens, sont aussi appelées à résoudre un certain nombre de questions touchant la constitution de quelques substances organiques naturelles, qui renferment le radical méthyle.

EXPÉRIENCES POUR CONSTATER LA PERTE EN SUCRE DANS LE SUCRAGE DU MOUT ET DU MARC DE RAISIN;

Par M. BOUSSINGAULT.

Dans les années de mauvaises récoltes, le vigneron introduit quelquefois des matières sucrées dans le moût, soit pour améliorer la qualité du vin, soit pour en augmenter la quantité. Lors de l'invasion de l'oïdium, quand le vin acquit un prix excessif, on essaya même d'en faire d'artificiel en mêlant à de l'alcool dilué de betteraves du tartrate acide de potasse, des principes colorants et astringents, certains éthers. Quoique ces tentatives aient été dirigées avec intelligence, on resta néanmoins loin du but qu'on s'était proposé d'atteindre. On obtint toutefois des boissons d'un goût agréable, préférables peut-être, sous le rapport de la saveur, à ces vins âpres, acides, de certains crus, vins naturels, sans doute, mais d'un mauvais naturel. C'est que, pour imiter par la synthèse une boisson aussi complexe, il faudrait être guidé par des données analytiques qui, si elles ne manquent pas entièrement, sont évidemment incomplètes. En effet, on ne connaît encore que fort imparfaitement la constitution du vin; la preuve, c'est qu'il arrive presque toujours que de nouvelles recherches y signalent de nouveaux corps. C'est ainsi que les travaux de M. Pasteur y ont révélé l'existence de la glycérine, de l'acide succinique, produits constants de la fermentation.

Malgré les progrès accomplis, aujourd'hui encore, la prétention de faire du vin me paraît tout aussi téméraire que celle qu'on eut autrefois d'imiter les eaux minérales, dont on croyait connaître la composition intime. On sait

quel fut le résultat : des eaux médicinales qui ne guérissaient personne. C'est que l'analyse sur laquelle on s'appuyait avait laissé échapper des agents thérapeutiques qu'elle a trouvés plus tard, en bien petites quantités, il est vrai, mais dont la puissante énergie supplée à la faiblesse de la dose : l'iode, le brome, l'arsenic. N'est-il pas permis de supposer que, comme les eaux minérales, les vins doivent en partie leurs effets salutaires, leurs saveurs spéciales, leurs bouquets, à des substances encore inconnues?

Le sucrage, pratiqué par les vignerons, n'a pas pour objet, je le reconnais, la fabrication du vin, mais simplement d'apporter au moût un élément qui peut s'y trouver en proportion insuffisante, le sucre, générateur de l'alcool; aussi a-t-on conseillé, depuis longtemps, de le faire intervenir dans la fermentation des raisins de maturité incomplète.

Macquer, considérant que « le moût des raisins verts péchait essentiellement par une trop petite quantité de principes saccharins et une trop grande quantité d'acide, admit que la seule manière vraiment efficace de remédier à cet inconvénient était d'en changer la proportion, en ajoutant du sucre au moût trop acide et trop peu sucré; l'expérience prouvant que cette addition produit des effets avantageux (1) ».

Macquer, le comte de Bullion, assurent qu'ils firent un vin de bonne qualité avec du raisin d'une imparfaite maturité, en dissolvant dans le jus assez de sucre brut pour lui communiquer la saveur du vin doux.

Ces essais, datant de 1776, sont, je crois, le point de départ du sucrage, que Chaptal, en 1800, recommandait en ces termes, dans son *Art de faire le vin* : « Comme le sucre de canne est très-répandu, c'est celui qu'on emploie

---

(1) MACQUER, *Dictionnaire de Chimie*, t. IV, p. 209.

pour améliorer la fermentation, mais il serait plus économique d'extraire le sucre de raisin dans les années d'abondance et de parfaite maturité, pour le faire servir à cet usage. J'inviterai les populations du Midi à reprendre cette intéressante fabrication ».

Or il arriva, lors du blocus continental, que la préparation du sirop de raisin prit tout à coup une grande extension, non pas pour améliorer les moûts, mais pour remplacer, dans l'économie domestique, le sucre qui avait atteint un très-haut prix [1]. M. Dubrunfaut fait remarquer que si, dès cette époque, on eût suivi le conseil de Chaptal, le sucrage des vendanges, tel qu'on l'a pratiqué depuis, n'eût pas présenté les inconvénients qui se sont manifestés dans son application, et qu'on eût évité ainsi un échec très-mérité. Malheureusement, on donna la préférence au sirop d'amidon. « Aussitôt que l'on eut reconnu, dit l'éminent technologiste que je viens de citer, que la fécule de pommes de terre, traitée par l'acide sulfurique, est transformée en une matière sucrée pouvant fournir des agglomérations cristallines ne se distinguant en aucune manière de celle que l'on trouve dans les raisins secs, ou dans le sirop de moût concentré, on admit l'identité entre le sucre d'amidon et le sucre de raisin [2]. »

Quoique ce fût une erreur, cette identité fut acceptée. On établit, en Bourgogne, l'industrie du sirop de fécule, qu'on employa au sucrage, pendant vingt ans [3], à l'exclusion du sucre de canne ou de betterave, d'abord, pour bonifier les moûts venant de raisins incomplétement mûrs; ensuite, et par extension, pour renforcer en alcool les produits irréprochables des crus les plus renommés [4].

---

[1] 10 à 12 francs le kilogramme.

[2] DUBRUNFAUT, *Sucrage des vins*, p. 18. Paris, 1854.

[3] De 1825 à 1845.

[4] DUBRUNFAUT, *Sucrage des vins*, p. 14.

Évidemment dans ce dernier cas, c'était là un abus, puisqu'on appliquait un remède à qui n'était pas malade. Aussi, à partir de l'année 1845, « des plaintes surgirent, en France comme à l'étranger, contre les vins de Bourgogne. Un changement notable s'était révélé dans leurs caractères apparents; une saveur particulière était venue déranger les habitudes des consommateurs; les modifications apportées par l'âge revêtaient des formes nouvelles; souvent les vins étaient altérés dans leurs propriétés essentielles, c'est-à-dire dans les transformations qu'ils subissent pendant la *garde* (¹) ». La viticulture, le commerce loyal s'émurent nécessairement, et le congrès des vignerons, dans la session qu'il tint à Dijon, en 1845, décréta l'abandon du sucrage, en s'appuyant sur les conclusions adoptées par le comité des négociants et des propriétaires de l'arrondissement de Beaune : « Que le système du sucrage, préconisé depuis longtemps, assez généralement adopté, et contre lequel une réaction s'est opérée depuis quelques années, devrait être complétement abandonné, comme étant funeste à la Bourgogne. Qu'en effet on ne saurait contester que le sucrage dénature les vins, qu'il leur enlève ce qu'ils ont de plus précieux : leur incomparable bouquet, et cette délicatesse qui est leur véritable cachet; qu'il les rend plus vineux, plus échauffants, et en fait restreindre ou abandonner l'usage; tandis qu'il est certain que les vins de Bourgogne, préparés comme autrefois, ne contiennent pas plus d'alcool que les vins de Bordeaux, avec lesquels ils peuvent lutter pour la solidité; qu'un inconvénient, plus grave encore, résulte du sucrage, c'est l'impossibilité de distinguer, en primeur, et même pendant la première année, des caves d'un ordre et d'un climat différent (²). »

(¹) Dubrunfaut, *Sucrage des vins*, p. 13.
(²) Dubrunfaut, *Sucrage des vendanges*.

Les viticulteurs n'adhérèrent pas tous à la décision du congrès; il y en eut, parmi eux, qui défendirent le sucrage, en soutenant que les reproches formulés provenaient de ce qu'on l'appliquait aux crus supérieurs dans les bonnes années comme dans les mauvaises, et non pas, ainsi que cela *devait être, aux crus inférieurs,* particulièrement lors d'une maturité imparfaite, afin de rendre potables et marchands des vins qui ne le seraient pas sans cette opération. Quant à M. Dubrunfaut, il attribua surtout les mauvais effets du sucrage à la substitution du sirop de fécule au sucre de canne. D'après ses expériences, le sucre raffiné mis dans le moût est aussitôt transformé en deux matières sucrées : le glucose et la lévulose, constituant par leur réunion un sucre semblable à celui existant dans le raisin et vraisemblablement dans tous les fruits fermentescibles; or la réaction de l'acide sulfurique sur l'amidon développe seulement un des sucres, le glucose, et encore est-il loin d'être le produit constant et unique de la réaction. Ainsi le sirop d'amidon du commerce renferme toujours de la dextrine, souvent en forte proportion et accompagnée de principes dont le goût et l'odeur désagréables sont transmis aux vins. Si, au lieu de faire usage d'une substance aussi complexe, d'une composition aussi variable que le sirop de fécule, on eût eu recours au sucre de canne, si anciennement recommandé par Rouelle, Baumé, Macquer, de Bullion, les vins résultant du sucrage n'eussent point été discrédités, parce que, ajoutait M. Dubrunfaut, « les altérations de saveur et de goût auraient été trop peu marquées pour faire naître des griefs sérieux, et il conclut que le sucrage doit être pratiqué avec du sucre raffiné de canne ou de betterave, introduit à une dose n'augmentant pas beaucoup la richesse alcoolique du vin. Pratiquement, $1^{kg},70$ de sucre produit 1 litre d'alcool absolu, et, dans le plus grand nombre de cas, l'addition ne doit pas excéder celle qui correspond à un développe-

ment de deux à trois centièmes d'alcool, soit 3 à 5 kilogrammes de sucre par hectolitre [1]. »

L'intervention du sucrage dans la vendange ne saurait avoir d'autre résultat que d'augmenter le degré alcoolique du vin; aussi suis-je persuadé qu'avec des raisins verts additionnés de sucre brut Macquer n'a pas obtenu, comme il le croyait, un produit de bonne qualité : c'était une bonne qualité relative, car l'âpreté, l'excès d'acidité ont dû persister après la fermentation.

Le vin, quelle qu'en soit la provenance, est toujours acide, à cause de la présence du bitartrate de potasse, de l'acide succinique et autres acides libres.

L'acidité est une qualité ou un défaut, selon qu'elle est modérée ou exagérée. M. Dubrunfaut n'a pas rencontré de vin dont l'acidité fût inférieure à celle que feraient naître 3 grammes d'acide sulfurique monohydraté dans 1 litre d'eau; quelquefois elle est équivalente à 5 grammes, à 7 grammes et plus d'acide sulfurique par litre; dans le verjus, l'équivalence atteint souvent 20 grammes. Dans les mauvaises années, l'acide peut dominer à tel point, dans le raisin, que les vins cessent d'être potables.

Si le moût renferme peu de sucre, et deux ou trois fois autant d'acide qu'il en contient lorsque la maturité a été convenable, en le sucrant, on y développera bien de l'alcool, mais le vin restera tout aussi acide; l'amélioration ne sera donc que partielle, et, pour l'avoir complète, il est indispensable de diminuer l'acidité, en même temps qu'on augmente le degré alcoolique. Atténuer l'acidité par la saturation, ainsi qu'on n'a pas craint de le proposer, est vraiment impraticable, les bases alcalines ou terreuses formant des sels d'un goût désagréable.

A la vérité, pour le cas où l'acide en excès serait de

---

(1) DUBRUNFAUT, *Sucrage des vendanges*, p. 21 et 25.

l'acide tartrique libre, il deviendrait possible d'en amoindrir considérablement la proportion, en faisant intervenir le tartrate neutre de potasse, donnant naissance à du bitartrate très-peu soluble et que, par cela même, on réussirait à séparer facilement. On comprendra la réaction en jetant les yeux sur les formules exprimant la constitution de l'acide tartrique bibasique et de ses sels de potasse:

Acide tartrique $C^8H^4O^{10}, 2(HO)$............	150
Tartrate neutre de potasse $C^8H^4O^{10}, 2(KaO)$.......	226
Bitartrate de potasse $C^8H^4O^{10}, HO, KaO$..........	188

On voit qu'en versant du tartrate neutre dans le vin on éliminerait 150 d'acide tartrique, qui formeront 188 de bitartrate à peu près insoluble. En présence d'une forte proportion d'acide tartrique, il pourra même arriver que l'acidité du vin soit amenée à celle qu'il aurait s'il était saturé de bitartrate, soit environ 3 grammes de bisel par litre. Ces 3 grammes de crème de tartre contiendraient $2^{gr},29$ d'acide $C^8H^4O^{10}, HO$, représentant l'acidité que développerait, dans 1 litre d'eau, $0^{gr},63$ d'acide sulfurique monohydraté. Ce serait sans doute une acidité trop faible, mais il n'est pas nécessaire de transformer la totalité de l'acide tartrique en bitartrate.

Ce moyen d'élimination de l'acide tartrique libre a été imaginé et appliqué, je crois, par Vitalis. Il est inutile de faire remarquer que le bitartrate précipité serait aisément reconstitué en tartrate neutre devant servir à de nouvelles opérations.

Ce procédé conviendrait si l'excès d'acidité du vin ne dépendait que de l'acide tartrique; mais il n'en est pas ainsi. Indépendamment de l'acide succinique, propre à tout liquide fermenté, il y a dans les vins de l'acide malique, de l'acide acétique et même, parfois, de l'acide lactique, sans compter certains acides éthérés. Généralement l'acide tartrique n'entre que pour un quart, un sixième

de la totalité des acides libres du vin ([1]) : c'est ce qui fait que l'emploi du tartrate neutre de potasse pour désacidifier ne donne pas de résultats satisfaisants, au moins dans les vignobles de la région de l'Est, ainsi que je m'en suis assuré ; la raison en est bien simple : tous les acides ayant la propriété de faire naître du bitartrate de potasse quand on les introduit dans une dissolution de tartrate neutre, le bisel se formera dans tous les vins, même en l'absence de l'acide tartrique. L'acide, quel qu'il soit, s'emparera toujours de l'un des équivalents de la potasse du tartrate neutre $C^8H^4O^{10}$, 2 (KaO) pour former du bitartrate. La réaction aura naturellement pour effet de diminuer l'acidité du vin, en s'assurant, comme le ferait une base alcaline quelconque, tous les acides libres, et il ne restera d'autre acide que celui constituant le bitartrate.

Les acides succinique, malique, acétique, lactique, donneront des sels neutres de potasse dont l'existence dans le vin, sous le rapport de la saveur, sera bien autrement désagréable que l'acidité qu'ils manifesteraient avant leur saturation. En définitive, le rôle du tartrate neutre de potasse, rentrant exactement dans celui que remplit un alcali libre ajouté aux vins acides, en présente tous les inconvénients.

Il n'y a réellement qu'un seul moyen de diminuer l'acidité sans introduire des substances sapides, c'est une addition d'eau. Supposons, par exemple, qu'un moût ait deux fois autant d'acide libre que celui donnant du bon vin. Il faut y ajouter un volume d'eau égal au sien, et comme, par cette addition, on affaiblirait la teneur en alcool, il convient, d'après la formule de M. Dubrunfaut, de mettre, dans chaque hectolitre d'eau, autant de fois $1^{kg},70$ de sucre raffiné que l'on veut développer de litres d'alcool absolu.

([1]) Berthelot et de Fleurieu, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. III, p. 177.

C'est en opérant ainsi, qu'en 1856, année de faibles récoltes et de raisins verts, je suis parvenu à faire un vin potable d'un moût de fort mauvaise qualité. Je décrirai l'opération telle qu'elle a été exécutée sur un fort échantillon des produits, pour se familiariser avec le procédé et en apprécier la valeur.

L'essai, par une liqueur alcaline titrée, indiqua, par litre de moût, une proportion d'acide équivalant à 9 grammes d'acide sulfurique, le double, à peu près, de ce que j'avais dosé dans un vin du même cru, du même cépage, récolté dans des circonstances favorables. Je mêlai, en conséquence, chaque hectolitre de moût avec 1 hectolitre d'eau tenant 20 kilogrammes de sucre blanc. Après la fermentation, dont la marche fut très-régulière, on pressura et l'on mit en fût. Ce vin, sucré et additionné d'une quantité d'eau assez forte pour l'amener à une acidité normale, fut consommé l'année suivante. Le goût en était agréable, l'acidité équivalant à $4^{gr},75$ d'acide sulfurique par litre; la teneur en alcool de 8 pour 100 en volume, ce qui indiquerait qu'il y en avait 4 pour 100 attribuables à la matière sucrée préexistante dans le moût, puisque, théoriquement, le sucre ajouté aurait dû en apporter 6 pour 100 dans le moût étendu d'eau; mais on verra plus loin que le sucre développe toujours moins d'alcool que ne l'indique le calcul.

En définitive, on avait fait une opération avantageuse, en ce sens qu'on transforma un vin que personne n'eût accepté en une boisson convenable.

Quant au prix de revient, il fut assez élevé, en raison de la cherté du sucre; il dépend d'ailleurs de la valeur que l'on assignerait au vin acide dont, dans ce cas particulier, on n'eût pu tirer parti qu'en le brûlant [1].

---

[1] En 1856, en Alsace, le kilogramme de sucre valait $1^{fr},80$.

Admettant, pour l'hectolitre de vin............	8fr
L'hectolitre d'eau, tenant 20 kilogrammes de sucre.	36
Les 2 hectolitres seraient revenus à............	44
Soit l'hectolitre............................	22

Or, en 1857, en Alsace, les vins les plus ordinaires étaient cotés à 50 francs l'hectolitre.

S'il était possible de se procurer du moût de raisin amené à l'état sirupeux et dont le prix ne dépasserait pas celui du sirop de fécule, la désacidification des vins deviendrait une opération aussi profitable que loyale. En se plaçant à ce point de vue, on comprendra que la préparation des moûts concentrés destinés au sucrage des vendanges est une industrie à créer dans les contrées méridionales; il y aurait en outre cet avantage, dans l'intervention de ce produit, qu'il apporterait, avec la matière saccharine destinée à rehausser le degré alcoolique, les autres substances essentielles à la constitution du vin. La vigne est d'ailleurs un des plus grands producteurs de sucre.

Ainsi, par hectare, le sucre élaboré par différentes cultures est :

Canne (Vénézuela)......................	3000kg (1)
Betterave (Alsace)......................	3000 (2)
Betterave à sucre (Nord).................	5000
Pomme de terre, en équivalent de glucose...	3780 (3)

Or, dans le Languedoc, les plants de terret ou d'aramon, en sols bien fumés, rendent communément 400 hectolitres de vins de chaudière d'une teneur moyenne, en

(1) Admettant une récolte de 3000 quintaux de racine ayant une richesse de 0,10; dans le département du Nord, betterave à sucre, 49900.

(2) Prenant un rendement de 210 quintaux.

(3) DUBRUNFAUT, *Sucrage des vins*, p. 31.

alcool, de 10 pour 100 en volume, représentant près de 6000 kilogrammes de sucre de fruits.

Déjà, alors qu'il s'occupait de la fabrication du sirop de raisin, Parmentier avait été conduit à envisager la vigne comme le véritable succédané de la canne, parce qu'il admettait qu'aucun fruit, aucune racine, aucune tige, ne pouvait supporter la comparaison avec le raisin sous le rapport de la teneur en principes sucrés ([1]). Il n'y a peut-être que l'*Agave americana*, le Maguey, cultivé au Mexique, pour obtenir la boisson favorite des Aztèques, le pulque, qui donne plus de sucre que la vigne.

Le vin résultant de la fermentation de la séve d'agave, fourni par un hectare, renfermerait, d'après mes recherches, en alcool absolu :

Au minimum...	26^{hl}
Au maximum................	56

	Sucre.
Dans le premier cas, on aurait, par hectare..	4040^{kg}
Dans le second cas..................	8700
Moyenne...............	6370 ([2])

Ce sucre est de la saccharose, non pas du sucre interverti ; on l'extrait à l'état cristallin de la séve quand on ne la fait pas fermenter.

Que le sucrage soit opportun quand on l'applique à des vendanges qui donneraient des vins dépréciés à cause de leur verdeur et de leur pauvreté en alcool, cela est incontestable ; en dehors de ces conditions, il est douteux qu'il y ait avantage à y avoir recours. Les vins trop peu acides,

---

([1]) PARMENTIER, *Instruction sur les moyens de suppléer le sucre dans ses principaux usages* (*Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LXVIII, p. 106.

([2]) BOUSSINGAULT, *Sur le pulque*. (*Agronomie, Chimie agricole et Physiologie*, 2e édition, t. IV, p. 19.)

assez aqueux pour ne tenir que $\frac{3}{100}$ à $\frac{4}{100}$ d'alcool, n'en deviendraient pas meilleurs : ils resteraient tout aussi plats, en devenant plus spiritueux; ils se rapprocheraient du produit de la fermentation d'un moût ne contenant autre chose que du sucre, du *guarapo* venant du vésou exprimé de la canne, boisson assez appréciée, mais n'ayant aucune des qualités qu'on rencontre dans le vin.

Je crois que l'abus du sucrage n'a jamais été poussé aussi loin que dans une opération exécutée il y a quelques années, avec une singulière assurance, en vue de quintupler le rendement d'une récolte; et, qu'on le remarque bien, il ne s'agissait pas d'améliorer un vin qui eût été défectueux. Voici le procédé, tel que je le trouve décrit dans une publication sérieuse :

« On a extrait de la cuve, aussitôt après le foulage des raisins ([1]), tout le liquide qui en a pu sortir librement. On en a obtenu un vin blanc légèrement teinté, très-fin et très-bon : on a eu, de la sorte, les trois quarts de ce qu'on aurait retiré si l'on avait pressuré le marc.

» Le moût non fermenté, écoulé, a été remplacé dans la cuve par un volume d'eau égal au sien, additionné de 18 kilogrammes de sucre blanc pour chaque hectolitre : il en est sorti 45 hectolitres; on ajouta 45 hectolitres d'eau sucrée : après avoir laissé fermenter sur marc pendant trois jours, on a retiré 50 hectolitres de vin rouge.

» Les 50 hectolitres de vin ont été remplacés dans la cuve par 55 hectolitres d'eau sucrée à raison de 22 kilogrammes par hectolitre : après fermentation, au bout de quarante-huit heures, on a retiré 55 hectolitres de vin, que l'on a remplacés par 55 hectolitres d'eau sucrée à raison de 25 kilogrammes par hectolitre. Deux jours après, on a retiré, en pressurant le marc, 60 hectolitres de

---

([1]) Pineau noir.

liquide. Le marc pressuré a été reporté dans la cuve avec 35 hectolitres d'eau sucrée ; après fermentation, on a retiré 30 hectolitres de liquide.

» Le vin blanc naturel non cuvé, obtenu en premier lieu par le foulage, avait été mis dans des futailles, en ne les remplissant qu'à moitié. Douze heures après, le remplissage fut achevé avec de l'eau sucrée, dont on employa 45 hectolitres. »

En récapitulant les phases de l'opération, on trouve, pour l'eau ajoutée et le vin retiré :

Eau sucrée introduite.

			hl
1re	addition	....	50
2e	»	....	55
3e	»	....	55
4e	»	sur le marc..............	35
5e	»	au vin de goutte...........	45
			240

Vins obtenus après le sucrage.

			hl
1er	produit	....	50
2e	»	....	55
3e	»	....	60
4e	»	après addition d'eau sur le marc et pressurage.............	30
5e	»	vin venant du foulage........	90
			285

On voit qu'en faisant intervenir 240 hectolitres d'eau sucrée on a eu 285 hectolitres d'une cuvée de pineau rouge dont on aurait obtenu, sans cette intervention, on pourrait dire sans cette inondation, 60 hectolitres seulement.

Suivant l'inventeur, le vin préparé par la fermentation de l'eau sucrée sur le marc après l'écoulement du vin de goutte aurait été supérieur au vin naturel. Il est permis d'en

douter. On ne lui reprochait autre chose qu'une acidité trop faible. On est en droit de s'étonner qu'il ait encore manifesté une réaction acide après de semblables ablutions. Qu'on se procure ainsi une boisson d'une odeur vineuse, une tisane alcoolisée, c'est possible. Ce que je ne crois pas, c'est que l'eau puisse être changée en vin à moins, bien entendu, que ce ne soit par un miracle. Quoi qu'on ait dit, dans le produit de ce sucrage, les principes immédiats du raisin, tels que la crème de tartre, le tannin, l'arome étaient nécessairement noyés dans la masse énorme d'un liquide qui n'en contenait plus que des proportions trop minimes pour avoir la saveur, les propriétés hygiéniques qu'on estime dans le vin. En somme, par ce sucrage exagéré, on n'a dû faire autre chose qu'une sorte de piquette.

La *piquette*, le *revin* ou *buvande* est préparé dans les vignobles en jetant de l'eau sur le marc pressuré; et, depuis fort longtemps, on l'améliorait, en lui donnant plus de corps par l'adjonction de matières sucrées; autrefois c'était le miel ordinaire qu'on employait, 2 ou 3 livres pour 100 pintes de boisson et, dans quelques localités, pour en atténuer l'insipidité, on y mettait une certaine dose de crème de tartre.

Le sucrage, pour rehausser le degré alcoolique des vins, ou pour en atténuer la verdeur, n'a réellement sa raison d'être que lorsque les vendanges sont insuffisantes ou de qualité défectueuse; néanmoins, je remarque que, depuis l'année 1856, où l'on eut l'occasion très-motivée de l'appliquer en Alsace et dans le Palatinat, on continue à sucrer, non pas les moûts, quand ils n'en ont pas besoin, mais souvent les marcs des meilleurs raisins.

L'opération tend à se généraliser chez les cultivateurs, afin de se procurer une boisson alcoolique pouvant remplacer le cidre; ainsi, cette année 1875, où la récolte de la vigne n'a laissé rien à désirer sous le rapport de la quan-

tité et de la qualité, j'ai vu sucrer les marcs, ainsi qu'on le faisait précédemment dans des circonstances moins favorables, lorsqu'on ne préférait pas les distiller.

Afin d'être à même de juger la valeur du sucrage des marcs, j'ai institué une expérience sur des quantités assez limitées de matières pour qu'il fût possible de peser et de mesurer exactement. On opéra sur un pineau noir de Lampertsloch. Le raisin fut foulé le 25 septembre. La fermentation active était terminée le 30. On pressura.

On obtint 280 litres de vin rouge fortement coloré, d'une densité de 0,995, dans lequel on dosa

	Dans 1 litre pesant 999gr,50.	Dans 1000 grammes.
	gr	gr
Alcool en volume, 110 centimètres cubes, en poids.	87,42	87,46 (1)
Matières fixes...........	20,00	20,10
Par différence, eau......	892,08	892,44
	999,50	1000,00

	kg
En sortant du pressoir, le marc pesait.........	69,75
Contenant, matières fixes.....................	31,23
Par différence, eau et alcool (2)...............	38,52

Cette quantité d'eau et d'alcool, pour constituer du vin, exigeait :

	kg
Matières fixes...................	0,76
	38,52
Vin resté dans le marc...........	39,28

	kg
Le poids du vin extrait par le pressurage étant, d'après la densité, de.....................	279,86
Vin retenu dans le marc..........................	39,28
Vin contenu dans le moût fermenté..............	319,14

dont les 0,12 n'avaient pas été extraits par le pressurage.

(1) On a pris pour la densité de l'alcool absolu à + 15 : 0,7947.

(2) En négligeant les autres substances volatiles contenues dans le marc.

Sucrage du marc.

Sur les 69kg,75 de marc pressuré, on versa 280 litres d'eau tenant en dissolution 45 kilogrammes de sucre raffiné.

La fermentation devint bientôt très-vive; quand elle cessa, on laissa écouler, puis on pressura.

On retira 294 litres d'un vin peu coloré, d'une densité de 1,000, dans lequel on dosa :

	Dans 1 litre pesant 1000 grammes.
Alcool, en volume 85 centimètres cubes, en poids.	gr 67,55
Matières fixes	12
Par différence, eau	920,45
	1000,00

Le marc a pesé	kg 66,50
Il contenait, matières fixes	29,44
Par différence, eau et alcool	37,06

Cette quantité d'eau et d'alcool, pour constituer du vin, exigeait :

Matières fixes	kg 0,44
	37,06
Vin resté dans le marc	37,50

C'est, à 1 kilogramme près, ce qu'avait retenu le marc du moût fermenté; on peut donc négliger le vin resté dans les marcs et rechercher l'alcool développé par les 45 kilogrammes de sucre que l'on a fait intervenir.

Ces 55 kilogrammes de sucre raffiné représentent 47kg,367 de sucre de fruits, ou sucre interverti.

D'après l'équation

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2\,(C^4H^6O^2) + 4\,(CO^2),$$

1 kilogramme de sucre de fruits devrait donner $0^{kg},511$ d'alcool absolu.

Par conséquent, on aurait dû avoir, alcool, $24^{kg},21$, soit, en volume, $30^{lit},464$. Or, dans les 294 litres de vin retirés par le pressurage, il s'y trouvait, d'après l'analyse :

	lit
Alcool...............	25,00
Alcool calculé........	30,45
Différence.......	5,46

On aurait obtenu environ les $\frac{82}{100}$ de l'alcool théorique. Au reste, on sait, par les travaux de M. Pasteur, que, dans la fermentation, 1000 de sucre interverti ne rendent jamais 511 d'alcool, il en manque toujours quelques centièmes. Cela tient à ce que la levûre ne se borne pas à dédoubler le sucre en alcool et acide carbonique ; il y a une production normale d'acide succinique, de glycérine, et, subsidiairement, par l'action de ferments, tels que le *mycoderma aceti*, le *mycoderma vini*, dont il est difficile d'empêcher l'action dans les moûts, il y a destruction, combustion d'alcool.

A cause des produits constants développés par la levûre, la quantité d'alcool obtenue est donc nécessairement inférieure à celle que devrait donner le sucre conformément à l'équation, et par l'intervention plus ou moins prononcée des ferments destructeurs, la différence est quelquefois considérable : c'est ce qu'a constaté M. Joseph Boussingault dans une suite de recherches sur la fermentation des fruits sucrés, pratiquée dans les conditions ordinaires.

Ainsi, en exprimant par 100 l'alcool absolu que devait fournir le sucre contenu dans le fruit mis à fermenter, on a retiré :

	Alcool.
Du raisin blanc de Lampertsloch..........	91
» rouge »	91

	Alcool.
Des pommes à cidre	89
»	90
»	86
»	89
Des merises à kirsch	92
Des cerises noires	88
Des prunes mirabelles	48
»	71
Des prunes Zwetschen en nature	91
Du jus des prunes Zwetschen	94
Des myrtilles	78
Des sorbes du sorbier des oiseleurs	90
Du miel	91

Dans le sucrage du marc, le manquant en alcool n'a pas été plus fort que dans la fermentation de certains fruits. 1 kilogramme de sucre de canne a donné $\frac{25^{\text{lit}}}{45^{\text{kg}}} = 0^{\text{lit}},555$ d'alcool, au lieu de $0^{\text{lit}},677$ indiqué par la théorie.

En d'autres termes, pour obtenir 1 litre d'alcool absolu, le degré alcoolique des vins, il faudrait, d'après l'équation, $1^{\text{kg}},477$ de sucre; dans l'expérience, il en a fallu $1^{\text{kg}},802$, approchant du nombre 1,7 adopté par M. Dubrunfaut, mais qui s'éloigne notablement du nombre théorique. En comparant $1^{\text{kg}},477$ à $1^{\text{kg}},802$, on reconnaît qu'il y a eu $0^{\text{kg}},325$ de sucre, qui n'ont pas été représentés en alcool dans le produit de la fermentation, soit 18 pour 100. C'est une perte considérable en matière sucrée non utilisée, et que j'ai vue se reproduire dans une opération par laquelle on a préparé 30 hectolitres de vin de marc.

Dans certaines situations, le sucrage appliqué aux marcs peut avoir des avantages sur sa distillation. Le prix du sucre raffiné étant de $1^{\text{fr}},20$ le kilogramme, comme il l'est aujourd'hui, l'hectolitre revient à 18 francs.

La boisson était peu colorée; en en comparant la com-

position à celle obtenue du moût fermenté, on voit en quoi elle diffère du vin.

	Alcool en volume.	Alcool en poids.	Matières fixes.	Eau.	Acide par litre exprimé en acide sulfurique.
	cc	gr	gr	gr	
Vin du moût fermenté...	110	87,42	20,00	892,58	5,21
Vin du sucrage du marc.	85	67,55	12,00	920,45	3,60
Différences...	—25	—29,87	—8,00	+27,87	—1,59

Le vin de marc était moins alcoolique; il ne contenait pas autant de matières fixes, partant moins de crème de tartre que le vin du moût. L'odeur vineuse y était moins prononcée; il manquait d'astringence, et ne renfermait pas autant d'acide; toutefois, la proportion était supérieure à celle qui s'y serait trouvée s'il n'y avait pas eu formation d'acide pendant la fermentation. Ainsi, après le pressurage, le marc employé retenait... $37^{\text{lit}},5$ de vin, ayant une acidité exprimée $195^{\text{gr}},38$.

On avait mis sur le marc, eau sucrée. 280 0

$317^{\text{lit}},5$

$$\text{Acide dans 1 litre} = \frac{195,38}{317,50} = 0^{\text{gr}},615$$

Dans le litre du vin de marc acide 3,600

Acide développé par litre......... 2,985

Cette acidité est inférieure à celle du vin naturel retiré du même raisin; mais il manque au vin de marc une grande partie des substances fixes, des principes aromatiques entrant dans la constitution du vin du moût; c'est néanmoins une boisson dont on tire un parti avantageux; pour beaucoup de personnes, elle est préférable au cidre; il convient, je crois, de la désigner sous le nom de *piquette alcoolisée;* elle ne diffère, en effet, de la piquette ordinaire que par une teneur plus élevée en alcool.

RECHERCHES SUR LE SILICIUM, SES SOUS-FLUORURES, SES SOUS-CHLORURES ET SES OXYCHLORURES. DÉRIVÉS ORGANIQUES DES OXYCHLORURES DE SILICIUM.

Par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE.

EXISTENCE D'UN MAXIMUM DE LA TENSION DE DISSOCIATION.

Depuis la découverte de la dissociation, par M. H. Sainte-Claire Deville, tous les expérimentateurs ont constaté que, dès qu'un corps commence à se décomposer sous l'influence de la chaleur, sa tension de dissociation augmente, et même très-rapidement, quand la température s'élève. Il semblait naturel d'en conclure qu'à une température convenable les corps qui se dissocient seront *tous* complétement décomposés et que, par suite, ils ne pourront pas exister à une température plus élevée (1).

Ces conclusions sont trop absolues : c'est ce qui résulte des expériences que nous avons fait connaître à l'Académie des Sciences, dans sa séance du 14 août 1871. Nous avons en effet établi que certains composés du silicium, très-stables à la température ordinaire et commençant à se décomposer vers 350 degrés, ont une tension de dissociation rapidement croissante jusque vers 800 degrés, température à laquelle leur décomposition peut être *presque complète,* mais qu'au-dessus de cette température leur tension de dissociation, après avoir présenté un maximum, décroît rapidement jusqu'au rouge vif, où ils sont de nouveau très-stables.

---

(1) Il en résulterait que les composés susceptibles de se décomposer complétement aux températures de nos foyers ne pourraient pas exister dans l'atmosphère du Soleil, si sa température est, comme on l'admet, supérieure à celles que nous pouvons produire.

Ces composés prennent en effet naissance quand on met en présence au rouge vif les corps dans lesquels ils sont susceptibles de se dissocier; et, ainsi formés, ils subissent une décomposition partielle ou totale quand on abaisse plus ou moins lentement leur température.

Nous avons donc ainsi des corps susceptibles de se produire et par suite d'exister à une température supérieure, aussi bien qu'à une température inférieure à celle qui peut déterminer leur décomposition.

Ces résultats ne sont pas restés longtemps isolés; en effet, l'année suivante, M. Ditte constatait que la tension de dissociation des acides sélénhydrique et tellurhydrique, après avoir augmenté rapidement, passait par un maximum et décroissait ensuite très-vite, de sorte que ces acides, décomposés en leurs éléments à une certaine température, peuvent se reproduire à une température plus élevée, exactement comme les composés du silicium que nous avions étudiés.

L'existence d'un maximum de la tension de dissociation, pour un certain nombre de corps, permet de comprendre comment l'oxyde d'argent, si facilement décomposable par la chaleur, peut cependant prendre naissance quand on chauffe au chalumeau à gaz tonnant de l'argent en fusion, comme l'avaient constaté MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray. Les exemples de corps dont la tension de dissociation passe par un maximum deviennent donc de moins en moins rares.

A l'existence d'un maximum de la tension de dissociation pour certains chlorures et fluorures de silicium se rattache un phénomène de volatilisation apparente sur lequel nous insisterons d'autant plus que ce sont des phénomènes de volatilisation apparente qui ont mis sur la voie des autres exemples de maximum de tension de dissociation que nous venons de rappeler.

CHAPITRE PREMIER.

SUR LA VOLATILISATION APPARENTE DU SILICIUM [1].

Nos premières recherches ont été faites avec le fluorure de silicium. L'appareil est disposé de manière qu'on puisse suivre les différentes phases de l'expérience.

I. — *Transport ou volatilisation apparente du silicium dans une atmosphère de fluorure de silicium.*

On place du silicium dans un tube de porcelaine muni d'un regard en verre à faces parallèles du côté de la sortie des gaz qui circulent dans l'appareil. Cette disposition permet d'apprécier le moment où le silicium entre en fusion et d'observer tous les détails des phénomènes de transport qui s'y passent. Quand le silicium est fondu dans le tube (traversé par un courant de gaz hydrogène), on fait arriver une bulle de fluorure de silicium, qui, entraînée par le gaz hydrogène, arrive bientôt dans la partie la plus chaude du tube au contact du silicium et la dépasse ensuite. Dès que le fluorure a traversé la partie où se trouvait le silicium en fusion, il produit une fumée épaisse qui en occupe les parties déclives et s'y dépose en une fine poussière brune. Le courant d'hydrogène dissipe bientôt ce nuage qui a voilé l'éclat éblouissant du silicium en fusion. Une plus grande quantité de fluorure silicique donne naissance à un nuage si intense, que l'intérieur du tube cesse immédiatement d'émettre la moindre lumière, et que le gaz entraîne une forte proportion d'une substance semblable à du noir de fumée. L'hydrogène dissipe également ce nuage, qu'on reproduit aussi souvent qu'on introduit le fluorure.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 443; 14 août 1871.

Un courant lent de fluorure de silicium donne un léger nuage, insuffisant pour masquer complétement l'éclat du tube porté au rouge blanc; mais on voit se former rapidement un anneau adhérent dans la partie du tube où il n'est plus à une température assez élevée pour paraître lumineux. Cet anneau se resserre rapidement, et, si l'opération est prolongée pendant une heure, on n'aperçoit plus la partie chaude du tube que par une ouverture circulaire de quelques millimètres de diamètre.

La fumée brune qui se produit en abondance dans un courant rapide de fluorure est du silicium amorphe. L'anneau formé dans un courant lent de ce gaz est constitué par un lacis de cristaux de silicium parmi lesquels il en est qui sont mesurables et doués d'un grand éclat.

Dans cette expérience, le silicium se comporte comme s'il était volatil au milieu d'une atmosphère de fluorure de silicium.

Nous avons également réalisé la volatilisation apparente du silicium en employant la pile électrique. L'arc voltaïque produit par une pile de cinquante éléments, entre deux fragments de silicium fondu, dans une atmosphère de fluorure de silicium, réalise des conditions analogues à celles que nous venons d'indiquer pour le transport du silicium. On voit en effet l'arc voltaïque devenir la base d'une flamme fuligineuse, dont l'enveloppe brillante extérieure est formée par du silicium très-divisé et incandescent. Ce corps, refroidi au point de n'être plus lumineux, constitue le noir de fumée de la flamme silicée; entraîné par les gaz chauds, il vient se fixer sur les parois du vase dans lequel se fait l'expérience. La flamme contenant le silicium incandescent a un vif éclat, même dans le voisinage de l'arc voltaïque, et la lumière qu'elle émet est d'un violet dont l'intensité est remarquable lorsque la distance des fragments de silicium est aussi grande que possible. Si, au lieu d'une pile puissante, on emploie une bobine d'induction, l'étincelle jaillissant

entre deux pointes de silicium fondu, dans une atmosphère de fluorure de silicium, ne donne pas sensiblement de flamme; mais il ne s'en produit pas moins un dépôt de silicium appréciable au bout de quelque temps [1].

II. — *Transport du silicium dans une atmosphère de chlorure de silicium.*

Le chlorure de silicium peut aussi être employé pour transporter le silicium d'un point à un autre d'un tube de porcelaine chauffé à une température élevée. L'expérience, disposée comme pour le fluorure, permet de constater les mêmes phénomènes; on peut avoir à volonté le silicium à l'état amorphe ou à l'état cristallisé. Le transport est même beaucoup plus rapide qu'avec le fluorure. En moins d'une heure, 5 grammes de silicium, placés au milieu du tube chauffé à une température voisine de celle du ramollissement de la porcelaine, ont été transportés au dehors de la partie chauffée. Il n'est pas nécessaire pour cela d'avoir un courant rapide de vapeur de chlorure de silicium;

---

[1] Dans les expériences faites avec l'étincelle électrique, les résultats sont plus simples que lorsqu'on opère dans des tubes de porcelaine chauffés au rouge blanc. Le transport du silicium n'y est pas accompagné, comme dans les tubes, d'une production de silice. L'impossibilité d'éviter complétement la présence de l'oxyde de carbone dans un tube plus ou moins poreux, dont la couverte est attaquée par le charbon à la température nécessaire pour la réussite de l'expérience, explique la formation de silice floconneuse aux dépens du silicium en voie de transport. Elle précède alors immédiatement le dépôt de silicium, comme pour attester qu'elle provient de la réaction de l'oxyde de carbone sur le silicium mis en liberté.

Le même dépôt se produit encore quand, dans les expériences précédentes, on fait jaillir l'arc électrique d'une forte pile ou l'étincelle d'une bobine d'induction entre deux cônes de charbon placés dans une atmosphère de fluorure de silicium. Cette expérience suppose la formation d'un composé du fluor et du carbone ou d'un composé triple de fluor, de carbone et de silicium.

la cristallisation marche très-vite dès que le tube contient du chlorure. Si le courant est très-lent, ou même si le chlorure ne se renouvelle pas, les déplacements du chlorure, par suite de faibles variations dans la température des différentes parties du tube, suffisent pour qu'avec le temps le silicium abandonne en totalité la partie chauffée. On en conclut qu'une quantité limitée de chlorure de silicium peut transporter une quantité illimitée de silicium (1).

Le silicium ainsi transporté obstrue le tube des deux côtés sur une longueur d'environ 2 centimètres. Les dépôts constitués par ces cristaux enchevêtrés sont alors à peu près imperméables aux gaz; la cassure en est compacte et finement cristalline. Ils sont assez nettement terminés, tant du côté de la partie chaude que de celle qui ne l'est pas, pour qu'on puisse en conclure que les limites de température entre lesquelles le silicium se dépose en cristaux sont comprises entre 500 et 800 degrés (2).

---

(1) Le chlorure et le fluorure de silicium peuvent donc être considérés comme les agents minéralisateurs du silicium.

(2) Le sulfure de silicium permet également de transporter le silicium chauffé à très-haute température, mais ce sulfure est difficile à manier; on ne parvient à le faire passer sur le silicium que très-irrégulièrement, et les cristaux obtenus sont très-petits et mélangés de silice.

Le sulfure de silicium, en passant sur le charbon chauffé au rouge vif, ne fournit pas une quantité appréciable de silicium.

Le silicium n'est pas le seul corps simple complétement fixe qui jouisse de la propriété de se transporter dans un courant de gaz en vertu de réactions chimiques.

Nous avons pu constater que le bore chauffé à très-haute température dans le fluorure de bore vient cristalliser sur les parois du vase en charbon dans lequel se fait l'opération; mais les réactions que nous décrivons dans un autre Mémoire ne permettent pas de faire pour le bore un travail analogue à celui qu'on peut effectuer sur le silicium.

Jusqu'à présent, de tous les métaux fixes, l'aluminium est le seul dont nous ayons pu réaliser le transport. Ce métal, complétement fixe dans un courant d'hydrogène, subit la volatilisation apparente dès que ce gaz entraîne des vapeurs de chlorure ou de fluorure d'aluminium.

L'aluminium entraîné est pulvérulent et intimement mélangé au chlo-

III. — *Explication de la volatilisation apparente du silicium.*

Il nous reste à préciser le mécanisme du transport du silicium. Nous allons établir que si, dans les parties du tube très-fortement chauffées, les gaz contiennent un excès de silicium qu'un abaissement graduel de la température restitue en totalité sous sa forme primitive, cela tient à ce que le silicium y est engagé dans une combinaison avec le fluorure ou avec le chlorure ordinaire. Les composés ainsi produits présentent la propriété singulière et inattendue de prendre naissance à une température supérieure à celle de leur décomposition. Très-stables au rouge vif, très-stables à la température ordinaire, ils ont, entre des températures intermédiaires, des tensions de dissociation qui, après avoir augmenté, passent par un maximum, puis décroissent et redeviennent nulles.

La décomposition du sous-fluorure est complète lorsque la température s'abaisse lentement. Un refroidissement brusque comme celui qui résulte de l'emploi de l'étincelle

---

rure ou au fluorure condensé dans les parties froides de l'appareil. Lorsque l'opération est conduite avec lenteur et l'aluminium maintenu dans une atmosphère très-riche en chlorure ou en fluorure, le transport est abondant. La majeure partie de l'aluminium ayant subi la volatilisation apparente se montre alors sous la forme de globules isolés formant anneau dans la partie du tube de porcelaine ou de charbon située immédiatement en dehors du fourneau. Ces globules sont malléables. Ils ne sont pas plus riches en silicium que l'aluminium resté dans la nacelle.

Nous n'avons pu établir directement le mécanisme de cette volatilisation. La très-petite quantité d'un corps réducteur qu'on trouve toujours avec le chlorure d'aluminium ayant servi à cette opération n'a pu être isolée.

L'étain chauffé dans la vapeur de protochlorure d'étain ne se volatilise pas. L'expérience présente une particularité à noter : la vapeur, en arrivant sur le métal, s'illumine par une lueur fluorescente que nous n'avons encore constatée que dans ce cas.

d'induction est nécessaire pour isoler ce produit. On peut aussi l'obtenir, ainsi que nous l'avons constaté, en remplissant ces mêmes conditions, par l'emploi du tube chaud et froid de M. H. Sainte-Claire Deville.

Quant au sous-chlorure de silicium, on l'obtient beaucoup plus facilement : il suffit de faire passer sur le silicium en fusion le chlorure de silicium avec une rapidité telle, que la portion de sous-chlorure qui se décompose par refroidissement donne du silicium amorphe. Une grande partie de ce sous-chlorure échappe alors à la décomposition. Nous avons pu en obtenir d'assez grandes quantités pour faire une étude complète de ses propriétés physiques et chimiques.

CHAPITRE II.

DES SOUS-CHLORURES ET DU SOUS-FLUORURE DE SILICIUM.

I. — *Préparation des sous-chlorures de silicium* [1].

En faisant passer la vapeur de chlorure de silicium sur du silicium en fusion dans un tube maintenu à une température un peu inférieure à celle du ramollissement de la porcelaine, nous avons obtenu du silicium qui se dépose sur les parois, et un liquide qui renferme, outre le bichlorure, une certaine quantité de sous-chlorures. Il faut, pour cela, que le courant soit très-rapide et que, par suite, le refroidissement des vapeurs soit très-brusque. Quand le courant était lent, nous ne recueillions pas de quantités appréciables de sous-chlorures, ces corps ayant, au rouge sombre, une tension de dissociation considérable.

Un seul passage de chlorure de silicium ne donne qu'une faible proportion de sous-chlorures; nous avons dû, pour

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 563, août 1871.

en obtenir de grandes quantités, disposer l'appareil de manière que le bichlorure pût repasser plusieurs fois sur le silicium en allant alternativement dans un sens et dans l'autre, sans être jamais en contact avec l'atmosphère. Nous y sommes arrivés en fixant, aux deux extrémités du tube de porcelaine, des récipients en verre susceptibles d'être alternativement chauffés ou refroidis. Chacun de ces récipients communiquait de plus avec un long tube vertical plongeant dans le mercure et destiné à éviter tout excès de pression intérieure, ainsi que toute rentrée d'air.

L'expérience est délicate à conduire, car il faut maintenir dans tout l'appareil la tension de la vapeur du chlorure sensiblement égale à la pression atmosphérique, pour éviter que le tube de porcelaine, fortement chauffé, ne s'aplatisse sous la pression extérieure. On doit d'ailleurs empêcher avec soin la rentrée de l'air pendant toute la durée de l'opération, car il se formerait des oxychlorures de silicium dont quelques-uns sont extrêmement difficiles à séparer, par distillation fractionnée des sous-chlorures avec lesquels ils se trouvent mélangés. Quand nous avions réussi à faire passer le bichlorure 5 à 6 fois sur le silicium en fusion, nous étions obligés de nous arrêter, le tube de porcelaine se trouvant obstrué, et généralement des deux côtés à la fois, par des bouchons de silicium.

Pour obtenir un meilleur rendement en sous-chlorures, nous avons cherché à soustraire ces corps à toute décomposition, en les refroidissant brusquement dans l'appareil luimême. Nous avons, pour cela, employé le tube chaud et froid de M. H. Sainte-Claire Deville.

Le tube froid portait dans son axe un tube de petit diamètre, débouchant au milieu de l'espace annulaire, et par lequel on aspirait le mélange de vapeurs dans les parties les plus fortement chauffées du tube de porcelaine [1]. Le

---

[1] Le tube froid était traversé par un courant d'eau maintenu à 60 de-

conduit intérieur communiquait avec un serpentin refroidi, qui, condensant constamment les vapeurs sorties de l'appareil, ramenait le liquide condensé dans le récipient chauffé. C'est de ce vase que partaient les vapeurs de bichlorure qui se rendaient dans l'espace annulaire où elles rencontraient le silicium fondu. Nous avions ainsi un appareil où la vapeur de chlorure de silicium circulait d'une manière continue. La seule précaution à prendre était de régler l'arrivée des vapeurs de manière que leur tension fût toujours, dans le tube de porcelaine, sensiblement égale à la pression atmosphérique. Un tube vertical, communiquant par sa partie supérieure avec le tube chauffé et plongeant, par sa partie inférieure, dans le mercure, donnait à chaque instant les indications nécessaires pour arriver à ce résultat.

Le produit brut d'une opération bien conduite renferme encore beaucoup de bichlorure de silicium, avec une certaine quantité de sous-chlorure et un peu d'oxychlorure, dont on ne peut éviter complétement la formation, par suite de la présence d'une petite quantité d'air qui se trouve dans l'appareil au commencement de l'expérience, ou qui y rentre pendant l'opération.

La séparation du bichlorure, qui bout à 59 degrés, est très-facile; mais il n'en est pas de même des autres composés. Ils exigent des distillations répétées avec fractionnement des produits, ou l'emploi de réactifs appropriés. On arrive finalement à isoler un protochlorure et un sesquichlorure de silicium.

II. — *Propriétés du sesquichlorure de silicium.*

Ce corps est un liquide incolore et très-mobile à la température ordinaire; sa densité à zéro est 1,58.

---

grés environ, pour éviter la condensation du chlorure de silicium sur la surface extérieure de ce tube.

Refroidi dans un mélange réfrigérant, il se solidifie à 14 degrés au-dessous de zéro ([1]), en donnant de grandes lames cristallines qui rappellent celles de l'acide borique.

Il entre en ébullition à 146 degrés et passe entièrement entre 146 et 148. La densité de sa vapeur a été prise dans un bain d'huile à 239°,4; elle est égale à 9,7 et correspond pour 4 volumes à la formule $Si^4 Cl^6$.

Lorsqu'on chauffe fortement le sesquichlorure de silicium au contact de l'air, sa vapeur s'enflamme spontanément.

En vase clos, il commence à se décomposer très-lentement à 350 degrés (mercure en ébullition); le dépôt de silicium est à peine sensible au bout de vingt-quatre heures.

La tension de dissociation de ce sesquichlorure est donc très-faible à cette température. Elle croît ensuite très-rapidement jusque vers 800 degrés, où sa décomposition peut être *presque complète* si l'expérience est suffisamment prolongée. Si au contraire on chauffe rapidement, de manière à dépasser 1000 degrés, la tension de dissociation diminue quand la température s'élève, le corps reprend graduellement plus de stabilité. C'est le premier exemple où l'on ait constaté cette marche de la tension de dissociation passant par un maximum pour décroître ensuite et redevenir nulle quand la température s'élève ([2]).

Ce corps n'est donc stable qu'au-dessous de 350 degrés

([1]) En faisant agir le chlorure de mercure sur le sesquiiodure de silicium, M. Friedel a obtenu un sesquichlorure de silicium qui paraît identique au nôtre. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIII, p. 1012.)

([2]) Nous avons cherché si ce sesquichlorure, maintenu pendant plusieurs heures à 250, à 350 ou à 440 degrés, ne se dédoublerait pas partiellement en protochlorure et en bichlorure de silicium; mais l'emploi des réactions très-sensibles qui nous permettent de constater la présence du protochlorure n'en ont pu déceler que des traces, à peine appréciables dans le produit chauffé à 250 ou à 350 degrés. A 440 degrés, le sesquichlorure se dédouble en silicium et en bichlorure sans trace de protochlorure, suivant la formule $2 Si^4 Cl^6 = 3 Si^2 Cl^4 + Si^2$.

ou au-dessus de 1000 degrés environ, et c'est là une propriété remarquable.

La propriété de ce corps de se dédoubler en silicium et en bichlorure dans le voisinage du rouge et de se reformer à une température un peu plus élevée aux dépens des produits de sa décomposition explique la volatilisation apparente du silicium par le bichlorure. Le transport et la cristallisation du silicium sont la conséquence naturelle des variations que subit, avec la température, la tension de dissociation du sesquichlorure.

Ce sesquichlorure décompose l'eau à froid en présence de l'ammoniaque, avec production de silice et dégagement d'hydrogène.

Au contact de l'eau pure à zéro, il donne l'hydrate de sesquioxyde.

Nous signalerons seulement ici quelques nouvelles propriétés de ce corps, qui nous ont permis de le caractériser et de le distinguer du protoxyde de silicium dont nous allons avoir à parler.

Il réduit à froid très-rapidement le permanganate de potasse, et très-lentement l'acide chromique; il n'agit, à la température ordinaire, ni sur le chlorure d'or, ni sur l'acide sélénieux dissous dans l'eau. Lavé et séché dans le vide, il retient seulement des traces d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique quand on l'a mis en contact avec ces acides concentrés, mais il retient énergiquement l'acide nitrique, même après lavage et dessiccation dans le vide; il ne l'abandonne que sous l'influence de la chaleur, à une température peu inférieure à celle où il se transforme en silice avec ignition.

III. — *Protochlorure de silicium.*

C'est un liquide que nous trouvons mélangé avec le sesquichlorure de silicium, surtout lorsque la production

de ce dernier corps est accompagnée de celle d'oxychlorures à équivalent élevé, ce qui nous porte à penser que la formation de ce corps exige une température plus élevée que celle du sesquichlorure. Il ne résulte pas, ainsi que nous l'avons constaté, de la décomposition du sesquichlorure de silicium aux températures de 250 à 350 ou 440 degrés. Sa température d'ébullition et sa densité de vapeurs sont très-difficiles à fixer, parce qu'il retient énergiquement de petites quantités d'oxychlorures.

Sa vapeur s'enflamme au contact de l'air à une température inférieure au rouge sombre. Il décompose l'eau en présence de l'ammoniaque, en dégageant une proportion d'hydrogène plus grande que le sesquichlorure. Au contact de l'eau à zéro, il donne un oxyde hydraté qui réduit non-seulement le permanganate de potasse et l'acide chromique comme l'hydrate de sesquioxyde, mais aussi le chlorure d'or, avec dépôt d'or métallique, et l'acide sélénieux en dissolution dans l'eau, avec précipitation de sélénium rouge. Il nous paraît, en outre, jouer le rôle de base vis-à-vis des acides énergiques.

IV. — *Sous-fluorure de silicium.*

Ce composé prend naissance quand on fait passer un courant rapide de fluorure de silicium sur du silicium chauffé à une température voisine de celle du ramollissement de la porcelaine. Il est, comme le sesquichlorure, décomposable au rouge sombre, et donne du silicium et du bifluorure. Il faut, pour l'isoler, le refroidir brusquement par l'emploi du tube chaud et froid quand on opère dans un tube de porcelaine. Le refroidissement est encore plus brusque dans le cas où l'on détermine sa production au moyen de l'étincelle d'une bobine d'induction, entre deux pointes de silicium, dans une atmosphère de fluorure de silicium.

C'est une poussière blanche très-ténue et volatile, décomposant l'eau en présence de l'ammoniaque ou de la potasse avec dégagement d'hydrogène. Il donne, au contact de l'eau à zéro, un oxyde hydraté qui réduit le permanganate de potasse et l'acide chromique, mais qui n'a d'action ni sur le chlorure d'or, ni sur l'acide sélénieux. Le composé fluoré d'où il dérive est donc très-probablement un sesquifluorure.

CHAPITRE III.

PRODUCTION ET PRÉPARATION DES OXYCHLORURES DE SILICIUM.

Oxychlorures de silicium.

Dans nos expériences sur la volatilisation apparente du silicium au contact de son chlorure, nous avons constamment reconnu la formation de l'oxychlorure, $Si^4O^2Cl^6$, obtenu par MM. Friedel et Ladenburg [1], en même temps que nous constations celle d'autres oxychlorures moins volatils et d'un équivalent plus élevé.

Notre attention une fois attirée sur ce point, nous avons entrepris deux séries d'expériences différentes. Dans l'une nous avons évité avec le plus grand soin la présence de l'air, et nous avons pu obtenir des mélanges de chlorures presque complétement exempts d'oxychlorures, et par suite plus faciles à isoler. Dans l'autre, nous avons au contraire recherché l'action de l'oxygène, en le faisant agir à l'état de pureté sur les chlorures et sur l'oxychlorure connu. Nous sommes ainsi arrivés à constater que le déplacement du chlore par l'oxygène se fait, dans beaucoup de cas, avec une extrême facilité.

Nous avons d'abord étudié l'action de l'étincelle d'induc-

---

[1] *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXVI, p. 539.

tion sur un mélange de chlorure ou d'oxychlorure et d'oxygène. Cette disposition ne permet pas l'attaque des parois des vases et écarte l'hypothèse d'une complication possible.

Toutes les fois qu'on fait passer une série d'étincelles électriques dans la vapeur du bichlorure de silicium ou d'un certain nombre d'autres chlorures, on constate entre les deux fils de platine la production d'une fumée lourde, due à la formation d'un composé moins volatil que le chlorure employé. En opérant dans un vase scellé à la lampe, ce phénomène cesse de se produire après un temps plus ou moins long, variable avec le soin qu'on a pris pour expulser l'air avant la fermeture du vase.

Si l'on ménage une rentrée d'air, ou mieux, d'oxygène, la production des fumées est très-abondante; enfin, en disposant les appareils de manière à absorber par le mercure le chlore mis en liberté, on peut préparer et isoler ensuite par des distillations fractionnées les produits de la réaction de l'oxygène sur les chlorures.

Le chlorure de silicium est, de tous les chlorures, celui qui se prête le plus facilement à la préparation des oxychlorures par cette méthode.

La distillation fractionnée permet de constater que, lorsqu'un mélange de chlorure de silicium et d'oxygène est traversé par un grand nombre d'étincelles, on obtient les mêmes produits que quand le même mélange est porté au rouge vif par son passage dans un tube de porcelaine. Il y a cependant une différence dans les rapports entre les produits oxygénés : les étincelles donnent une plus forte proportion des oxychlorures les moins volatils et une moindre quantité de silice que l'emploi du tube de porcelaine.

Cette méthode de recherche nous ayant révélé l'existence de plusieurs corps nouveaux, nous avons dû chercher à les préparer par des procédés plus avantageux. Nous avons fait passer un mélange d'oxygène et de vapeur de l'oxychlo-

rure, $Si^4O^2Cl^6$, dans un tube de verre rempli de fragments de porcelaine et chauffé sur une grille à gaz, en disposant d'ailleurs l'appareil de telle sorte que le mélange gazeux puisse passer dans le tube plusieurs fois, et sans perte sensible, alternativement dans un sens et dans l'autre. A la fin de l'opération, nous avions un liquide qui, outre l'excès d'oxychlorure employé, contenait toute une série d'oxychlorures de silicium, dont nous indiquerons d'abord la composition et les propriétés physiques principales; nous étudierons ensuite leurs propriétés chimiques.

Le premier oxychlorure nouveau que nous ayons obtenu est un liquide très-mobile, bouillant de 152 à 154 degrés, et dont la composition centésimale répond à la formule $Si^4O^3Cl^5$. Sa densité de vapeur, prise à 440 degrés, donne un nombre assez voisin du chiffre théorique pour que l'on soit assuré que la formule donnée correspond à 4 volumes de vapeur.

En recueillant le produit qui distille à une température à peu près constante, vers 200 degrés, nous avons isolé un second oxychlorure de silicium, liquide incolore, auquel l'analyse assigne pour composition $Si^4O^4Cl^4$ ou l'un de ses multiples. Sa densité de vapeur, prise à 440 degrés, a été trouvée égale à 15,5, ce qui conduit à doubler la formule, qui devient, pour 4 volumes, $Si^8O^8Cl^8$. La densité théorique serait 15,9; la petite différence entre ces deux nombres tient à des traces du composé précédent. Cet oxychlorure donne, ainsi que nous le verrons au Chapitre V, des produits intéressants, surtout avec l'alcool et avec le gaz ammoniac.

Un troisième oxychlorure est un liquide bouillant vers 300 degrés. Sa composition centésimale répond à la formule $Si^4O^5Cl^3$, ou à l'un de ses multiples. Sa densité de vapeur, prise à 440 degrés et trouvée égale à 31,2, conduit à quadrupler cette formule, qui devient, pour 4 volumes, $Si^{16}O^{20}Cl^{12}$. La densité théorique serait 28,2; la

différence entre ces deux nombres montre que notre produit contient encore des traces de l'oxychlorure suivant.

Nous avons trouvé un quatrième oxychlorure liquide, huileux, qui devient pâteux au-dessous de zéro. Il bout au-dessus de 400 degrés. Sa composition centésimale indique que sa formule est $Si^4O^6Cl^2$, ou l'un de ses multiples; nous n'avons pu prendre sa densité de vapeur.

Le dernier oxychlorure de silicium que nous ayons obtenu est solide; il ne fond pas à 440 degrés. Sa composition répond à la formule Si^4O^7Cl et à ses multiples. Il est soluble dans les oxychlorures précédents. Cette dissolution devient opaline dès qu'on la concentre par distillation.

Nous avons ainsi isolé successivement les divers termes de la série des oxychlorures de silicium, qui sont représentés ci-dessous :

Formule la plus simple.	Formule correspondant à 4 vol.	Température d'ébullition.
$Si^4O^2Cl^6$	$Si^4O^2Cl^6$	136° à 139
$Si^4O^3Cl^5$	$Si^4O^3Cl^5$	152 à 154
$Si^4O^4Cl^4$	$Si^8O^8Cl^8$	198 à 202
$Si^4O^5Cl^3$	$Si^{16}O^{20}Cl^{12}$	vers 300
$Si^4O^6Cl^2$	»	au-dessus de 400
Si^4O^7Cl	»	solide à 440

Le terme $Si^4O^2Cl^6$ était seul connu [1].

---

[1] Le même mode d'action directe de l'oxygène sur des chlorures nous a permis de préparer plusieurs oxychlorures de titane et de zirconium. Nous avons constaté que, dans les conditions de nos expériences, c'est-à-dire en opérant dans un tube de verre chauffé sur une grille à gaz, l'oxychlorure de zirconium qui se produit le plus facilement est un corps solide, volatil, dont la composition centésimale correspond à la formule

$$Zr^4O^2Cl^6 :$$

c'est le correspondant de celui des oxychlorures de silicium qui se forme avec le plus d'abondance.

Parmi les oxychlorures de titane, celui qui se produit le plus facilement

CHAPITRE IV.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES OXYCHLORURES DE SILICIUM (1).

Nous venons de voir que, sous l'influence de la chaleur, l'oxygène peut déplacer une partie du chlore du bichlorure de silicium et donner naissance à une nombreuse série d'oxychlorures dont nous avons indiqué la composition et les principales propriétés physiques. Nous donnerons maintenant quelques-unes de leurs propriétés chimiques; nous étudierons en particulier l'action de la chaleur, qui donne lieu à des phénomènes intéressants.

Toutes les fois qu'on distille à feu nu les oxychlorures de silicium, on constate que, vers la fin de l'opération, il se produit des fumées épaisses indiquant un commencement d'altération sous l'influence de la chaleur. Ces fumées apparaissent déjà, bien qu'en très-faible quantité, à une température peu supérieure à 440 degrés. Elles deviennent très-abondantes au rouge sombre.

---

dans ces circonstances est solide; sa composition centésimale répond à la formule

$$Ti^4 O^6 Cl^2.$$

Le chlorure de bore agit avec une telle énergie sur la porcelaine, d'après nos expériences, que la formation d'un oxychlorure ne peut être tentée directement que par l'étincelle d'induction. Nous avons constaté, avec ce chlorure, comme avec celui du silicium, la production de fumées, la mise en liberté de chlore, enfin la formation d'un composé moins volatil que le chlorure de bore. C'est un oxychlorure de bore qu'on sait d'ailleurs préparer par une voie moins pénible.

Le mélange de chlorure de titane et d'oxygène permet également la préparation de l'oxychlorure de titane, que nous avons obtenu par un autre procédé.

Le mélange de protochlorure de phosphore et d'oxygène soumis à l'action des étincelles d'induction donne des produits complexes parmi lesquels on a constaté l'oxychlorure de phosphore.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 111, 8 janvier 1872.

Pour étudier à cette température l'action de la chaleur sur les oxychlorures, nous faisons passer leur vapeur dans un tube de verre rempli de fragments de porcelaine et chauffé à l'aide d'une grille à gaz. L'expérience donne des résultats analogues, quel que soit l'oxychlorure employé. Nous indiquerons seulement ici ce qui se passe avec l'oxychlorure $Si^4O^2Cl^6$, qui est celui que l'on recueille en plus grande quantité.

Les vapeurs qui ont traversé le tube de verre chauffé se condensent à l'extrémité de l'appareil dans un mélange réfrigérant et fournissent un liquide dont le poids est identique à celui de l'oxychlorure employé; il ne s'est dégagé ni oxygène, ni chlore, et cependant le liquide obtenu diffère notablement du liquide primitif. En effet, ce dernier bouillait de 136 à 139 degrés, tandis que le liquide nouveau entre en ébullition à 59 degrés. Le premier produit que l'on recueille est du bichlorure de silicium régénéré dans l'action de la chaleur sur l'oxychlorure. On obtient ensuite une certaine quantité du composé primitif qui a échappé à l'action de la chaleur. Enfin, le tiers environ du liquide ne distille qu'au-dessus de 150 degrés, il est formé des oxychlorures $Si^4O^3Cl^5$, $Si^8O^8Cl^3$, $Si^{16}O^{20}Cl^{12}$,..., dont nous avons fait connaître la composition et les formules.

L'oxychlorure s'est donc décomposé sous l'influence de la chaleur, en donnant des oxychlorures plus oxygénés et plus condensés, en même temps qu'il régénérait du bichlorure de silicium.

Les nombres suivants représentent la moyenne d'une série d'opérations effectuées au rouge sombre :

	gr
Bichlorure régénéré.	16,2
Oxychlorure non transformé.	8,0
» $Si^4O^3Cl^5$.	4,4
A reporter...	28,6

	Report...	28,6
»	$Si^8O^8Cl^8$..................	7,0
»	$Si^{16}O^{20}Cl^{12}$..................	0,8
«	$Si^{4n}O^{6n}Cl^{2n}$..................	1,0
Perte dans les distillations fractionnées...		1,1
	Oxychlorure employé.......	38,5

Les proportions de ces diverses matières dans le produit brut de l'opération changent suivant la température et la rapidité avec laquelle les vapeurs traversent l'espace chauffé; ainsi, dans une expérience où l'action de la chaleur a été plus prolongée, nous avons pu transformer presque tout l'oxychlorure $Si^4O^2Cl^6$ primitif et la plus grande partie de l'oxychlorure $Si^4O^3Cl^5$.

Ces réactions s'accomplissent à une température à laquelle l'oxygène ne déplace pas sensiblement le chlore du bichlorure de silicium. Elles nous montrent que, si, en faisant passer de l'oxygène avec du bichlorure de silicium dans un tube de porcelaine chauffé à 1200 degrés environ, nous avons obtenu toute la série des oxychlorures, cela tient à ce que, indépendamment de l'action directe de l'oxygène déplaçant une partie du chlore de bichlorure, il y a des réactions secondaires résultant de la décomposition des oxychlorures sous l'influence de la chaleur dans les diverses parties du tube chauffé.

En cherchant à comparer les résultats de nos expériences aux faits déjà connus et constatés dans la Science, nous n'avons rien trouvé de plus analogue à ces transformations des oxychlorures avec condensation progressive que la série des phénomènes remarquables dans lesquels M. Berthelot, partant de l'acétylène, arrive, par la simple action de la chaleur, à produire des hydrogènes carbonés des condensations les plus variées.

CHAPITRE V.

SUR QUELQUES DÉRIVÉS ORGANIQUES DES OXYCHLORURES DE SILICIUM (1).

I. — *Éther correspondant à l'oxychlorure* $Si^8O^8Cl^8$.

L'alcool absolu, en agissant sur les oxychlorures de silicium, donne lieu à des réactions qui rappellent celles observées par Ebelmen entre l'alcool et le bichlorure de silicium. La totalité du chlore passe à l'état d'acide chlorhydrique, et il se forme un éther silicique qui contient autant d'équivalents d'oxyde d'éthyle qu'il y avait d'équivalents de chlore dans l'oxychlorure.

Ces oxychlorures ne présentant pas le même degré de condensation, les éthers qui leur correspondent appartiennent à des types différents. Ainsi le bichlorure de silicium Si^2Cl^4 donne le silicate d'éthyle $(C^4H^5O)^4Si^2O^4$ étudié par Ebelmen; l'oxychlorure $Si^4O^2Cl^6$ produit, comme l'ont établi MM. Friedel et Ladenburg, le composé $(C^4H^5O)^6Si^4O^8$ (2). Avec l'oxychlorure $Si^8O^8Cl^8$, nous avons obtenu un composé $(C^4H^5O)^8Si^8O^{16}$ (3). Les oxychlorures dont la formule est plus complexe réagissent de même sur l'alcool absolu; mais, les points d'ébullition des éthers correspondants étant très-élevés, il est extrêmement difficile de séparer avec certitude le produit principal des composés dus à des réactions secondaires.

L'oxychlorure $Si^8O^8Cl^8$ réagit sur l'alcool à la température ordinaire; mais, dans ces conditions, outre le produit principal, il se forme une grande quantité d'autres éthers siliciques provenant de réactions secondaires. L'acide chlorhydrique, mis en liberté dans l'action de

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXIV, p. 1710, 16 décembre 1872.

(2) Disilicate hexéthylique.

(3) Tétrasilicate octoéthylique.

l'oxychlorure sur une partie de l'alcool, réagit sur une nouvelle quantité de ce liquide en donnant du chlorure d'éthyle et de l'eau. La présence de cette eau détermine, comme dans les expériences d'Ebelmen, la production constante d'une série d'autres éthers siliciques, qui compliquent singulièrement l'étude du produit de la réaction principale.

Nous sommes arrivés à des résultats plus satisfaisants en faisant tomber l'alcool absolu goutte à goutte dans une cornue tubulée où l'oxychlorure était maintenu à une température voisine de son point d'ébullition. Dans cette disposition, l'acide chlorhydrique est entraîné au fur et à mesure qu'il prend naissance, et ne réagit que dans le récipient sur l'alcool en excès; le produit resté dans la cornue est à peu près pur. En effet, le liquide qu'elle contenait passait à peu près en totalité à la distillation entre 270 et 290 degrés. Sa composition en centièmes, donnée par l'analyse, est :

	I.	II.	III.	$(C^4H^5O)^8Si^8O^{16}$
Carbone.......	35,89	35,79	»	35,82
Hydrogène.....	7,45	7,70	»	7,42
Silicium........	»	»	20,20	20,89
Oxygène.......	»	»	»	35,83
				100,00

L'éther ainsi obtenu est un liquide mobile, d'une densité égale à 1,071 à zéro et 1,054 à 14°,7. La densité de sa vapeur a été prise à 350 degrés (mercure en ébullition); elle a été trouvée égale à 19,54, ce qui conduit à la formule $(C^4H^5O)^8Si^8O^{16}$, correspondant à 4 volumes. Cet éther est très-soluble dans l'éther ordinaire et dans l'alcool. L'eau ne le dissout pas; il y reste sous forme de gouttelettes huileuses qui, peu à peu, deviennent opalines, puis blanches, et se décomposent en silice et alcool. La décomposition est plus rapide quand, au lieu d'eau pure, on emploie de l'eau alcoolisée.

II. — *Action du gaz ammoniac sur les éthers dérivés des oxychlorures de silicium.*

La silice jouant le rôle d'acide polybasique dans l'éther que nous venons de décrire, nous avons pensé que, si l'on faisait agir sur lui le gaz ammoniac, on pourrait avoir une réaction semblable à celle que M. Dumas a réalisée par l'action de ce gaz sur l'oxalate neutre d'éthyle, et obtenir ainsi une série de composés analogues à l'éther oxamique; c'est ce que l'expérience a confirmé. En effet, si, après avoir dissous l'éther silicique dans l'éther ordinaire, on y fait passer un courant de gaz ammoniac sec, il y a mise en liberté d'alcool. On enlève, par distillation dans le vide, le gaz ammoniac en excès, ainsi que l'éther ordinaire et la petite quantité d'alcool régénéré. Le produit de la réaction est un liquide huileux dont la composition correspond à la formule $(C^4H^5O)^7Si^8O^{15}AzH^2$.

En prolongeant très-longtemps l'action du courant de gaz ammoniac et séparant de même par distillation l'excès de gaz, l'éther et l'alcool, nous avons obtenu un second produit qui donne, à l'analyse, des résultats conduisant à très-peu près à la formule $(C^4H^5O)^6Si^8O^{14}Az^2H^4$; mais ce corps se décompose lentement pendant sa purification à chaud dans le vide.

Nous n'avons pas réussi à introduire dans le composé un plus grand nombre d'équivalents d'ammoniaque.

Cette réaction du gaz ammoniac se produit également avec le composé $(C^4H^5O)^6Si^4O^8$; on obtient alors l'éther composé dont la formule est $(C^4H^5O)^5Si^4O^7AzH^2$. C'est un liquide huileux, se vaporisant très-lentement dans le vide vers 280 degrés. Il résiste assez bien à l'action de l'eau pour qu'on puisse le purifier en le traitant par l'eau chaude et le dessécher ensuite dans le vide.

On obtient aussi le composé $(C^4H^5O)^4Si^4O^6Az^2H^4$; mais, de même que le produit correspondant obtenu avec

le corps $(C^4H^5O)^8Si^8O^{16}$, il se décompose lentement quand on le purifie dans le vide.

Au lieu de faire réagir le gaz ammoniac sur ces éthers siliciques, on peut obtenir les mêmes dérivés ammoniacaux en faisant agir ce gaz sur les oxychlorures correspondants dissous dans un excès d'éther ordinaire anhydre; mais la séparation des produits est beaucoup plus pénible, par suite de la grande quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qui s'y trouve mêlée.

CONCLUSION.

En résumé :

1° L'étude des conditions nécessaires à la volatilisation apparente du silicium et l'examen des produits qui l'accompagnent nous ont fait découvrir plusieurs composés nouveaux, parmi lesquels nous avons pu isoler un sous-fluorure et deux sous-chlorures de silicium.

2° Ces sous-chlorures et sous-fluorure de silicium présentent la propriété remarquable d'avoir, entre des limites déterminées de température, une tension de dissociation qui croît rapidement, passe par un maximum et décroît ensuite, de sorte que ces corps peuvent se produire à une température supérieure à celle qui suffit pour les décomposer.

3° Ces recherches nous ont conduits à remplacer directement le chlore par l'oxygène dans un certain nombre de chlorures et à préparer plusieurs séries d'oxychlorures, parmi lesquelles celle très-régulière des oxychlorures de silicium.

4° Nous avons établi que l'action de la chaleur sur l'un de ces oxychlorures permet d'obtenir les oxychlorures plus complexes avec condensation progressive par des réactions comparables à celles qui donnent les carbures hydrogénés les plus lourds en partant de l'acétylène.

5° Nous avons préparé, à l'aide de l'un de nos oxychlorures nouveaux $Si^8O^8Cl^8$, un éther de condensation correspondante, et nous avons montré que, par l'action du gaz ammoniac sur les divers éthers dérivés des oxychlorures, on obtient des composés amidés analogues à l'éther oxamique.

SUR QUELQUES RÉACTIONS DES CHLORURES DE BORE ET DE SILICIUM;

Par MM. L. TROOST et P. HAUTEFEUILLE.

Dans le cours de nos recherches sur la production des oxychlorures, nous avons observé quelques réactions qui permettent d'expliquer les résultats complexes que l'on obtient chaque fois que l'on emploie le chlorure de bore ou celui de silicium en vapeur dans des tubes de porcelaine [1].

I. — *Chlorure de bore.*

Lorsqu'on fait passer des vapeurs de chlorure de bore dans un tube de porcelaine non verni intérieurement et contenant des fragments de porcelaine de même nature, on constate que ces vapeurs attaquent la porcelaine avec une grande rapidité à la température du rouge vif. Le chlorure de bore est partiellement décomposé dans ces circonstances : on recueille du chlorure d'aluminium et du chlorure de silicium, faciles à séparer l'un de l'autre, et du chlorure de bore en excès; il s'est formé dans le tube du borate d'alumine.

Si, au lieu de faire agir le chlorure de bore sur la porcelaine non vernie, on le fait passer dans un tube conte-

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* t. LXXV, p. 1819, décembre 1872.

nant des fragments de porcelaine vernie, on constate qu'il se dégage, outre le chlorure de silicium et le chlorure d'aluminium, une certaine quantité de chlorure double d'aluminium et de potassium.

L'examen des fragments restés dans le tube permet de reconnaître que la pâte de la porcelaine a été plus rapidement et plus profondément attaquée que la couverte [1].

Les expériences précédentes établissant que le chlorure de bore agit sur le silicate d'alumine, nous devions rechercher s'il agissait également sur la silice pure et sur l'alumine pure. Dans ce but, nous avons chauffé de l'alumine pure dans un tube de platine, et nous y avons fait passer de la vapeur de chlorure de bore. Il y a eu décomposition du chlorure, formation de borate d'alumine et dégagement de chlorure d'aluminium. La température à laquelle se fait la réaction est à peu près la même que celle à laquelle se produit le chlorure d'aluminium dans le procédé d'Œrsted par l'action du chlore libre sur un mélange d'alumine et de charbon.

En faisant passer de la même manière du chlorure de bore sur de la silice pure chauffée dans un tube de platine, on recueille du chlorure de silicium, et il se forme de l'acide borique.

Le chlorure de bore réagit aussi sur la zircone et sur l'acide titanique, en donnant du chlorure de zirconium ou du chlorure de titane et de l'acide borique.

II. — *Chlorure de silicium.*

Le chlorure de silicium pur n'a d'action ni sur la pâte de porcelaine, ni sur la couverte feldspathique, même à la température du ramollissement de la porcelaine; il n'at-

---

(1) Les tubes de porcelaine vernis intérieurement sont donc préférables aux tubes non vernis pour les expériences où l'on doit faire réagir le chlorure de bore sur d'autres substances.

taque donc pas le silicate d'alumine. Mais, si l'on fait passer des vapeurs de chlorure de silicium sur de l'alumine pure amorphe ou cristallisée, contenue dans un tube de platine (ou dans un tube de porcelaine), on reconnaît qu'il se produit une réaction à peu près à la même température qu'avec le chlorure de bore. On obtient du chlorure d'aluminium, qui se dépose dans les parties encore chaudes du récipient et se sépare ainsi de l'excès du chlorure de silicium.

Le chlorure de silicium réagit également sur la zircone; il se forme du silicate de zircone amorphe, qui reste dans le tube, et l'on recueille du chlorure de zirconium solide, volatil, dont on peut vérifier la nature par l'insolubilité de la zircone dans la potasse, par l'insolubilité de son oxalate et par la formation, à l'aide du sulfate de potasse, d'un sous-sel insoluble.

Si l'on fait passer du chlorure de silicium sur de l'acide titanique, on ne constate pas d'action, tandis qu'avec le chlorure de bore on obtenait du chlorure de titane. Ce résultat négatif peut conduire à penser que le chlorure de silicium n'agit que sur les oxydes qui jouissent de la propriété de se combiner à la silice.

Ces réactions des chlorures de bore et de silicium rappellent celles des fluorures correspondants; ainsi, le fluorure de bore, introduit dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, donne très-rapidement naissance à du fluorure de silicium. Le fluorure de silicium a une action très-lente sur la porcelaine, mais il agit très-rapidement sur l'alumine et sur la zircone.

Mais, tandis que les silicates d'alumine ou de zircone, obtenus avec le chlorure de silicium, sont amorphes, ceux que l'on obtient avec le fluorure de silicium sont cristallisés. Cela tient, d'après les expériences de M. H. Sainte-Claire-Deville, à ce que les fluorures d'aluminium et de zirconium jouissent de la propriété de

décomposer la silice en régénérant du fluorure de silicium. Les chlorures d'aluminium et de zirconium sont sans action sur la silice, et ne peuvent, par suite, donner naissance à des phénomènes de volatilisation apparente; ce ne sont donc pas des agents minéralisateurs comparables aux fluorures.

ETUDE SUR LE FLUORÈNE ET LES CARBURES PYROGÉNÉS;

PAR M. PHILIPPE BARBIER,
Chef des travaux chimiques au Collége de France.

INTRODUCTION.

Ce travail, entrepris sur les carbures pyrogénés en général, et spécialement sur le fluorène, se compose de deux Parties.

Dans la première Partie, qui comprend quatre Chapitres, je fais connaître la composition et la constitution du fluorène, et je décris un certain nombre de dérivés nouveaux de ce carbure.

En outre, j'expose les résultats des recherches que j'ai faites sur le diphénylméthane et le phényltoluène, dans le but de reproduire synthétiquement le fluorène.

La seconde Partie, comprenant également quatre Chapitres, est réservée à l'étude du mode de formation des carbures $C^{28}H^{10}$ par l'action de la chaleur sur les carbures $C^{28}H^{14}$. Je donne en même temps les recherches que j'ai faites sur le phénanthrène. Je ferai suivre cette seconde Partie d'un Chapitre séparé, contenant le résumé des résultats obtenus dans ces recherches.

Le travail qui fait l'objet de ce Mémoire a été exécuté au Collége de France, dans le laboratoire de M. Berthelot.

Je le prie de recevoir l'expression de toute ma gratitude pour ses bons conseils, et le soin qu'il a pris de me guider dans ces recherches.

HISTORIQUE.

Après les carbures forméniques et éthyléniques, les carbures pyrogénés sont, sans contredit, les plus importants. Aussi un grand nombre de chimistes en ont-ils fait, surtout depuis ces dernières années, l'objet de leurs recherches.

Le premier travail qui parut sur ce sujet fut la *Monographie complète de la naphtaline,* donnée par Laurent. En 1866, M. Berthelot publia sur ces corps un grand travail qui eut pour résultat non-seulement de faire connaître des carbures nouveaux et de jeter une grande lumière sur le mécanisme des réactions pyrogénées, mais encore d'ouvrir la voie, en fournissant de nouvelles méthodes d'investigations, aux recherches qui, plus tard, furent faites dans cette direction.

C'est dans la classe des carbures pyrogénés que viennent se ranger le fluorène, l'anthracène, connu depuis quelque temps, et le phénanthrène, dont la découverte est toute récente.

Mes recherches ayant porté sur ces trois carbures, je vais indiquer, sommairement, ce qui a été fait sur chacun d'eux.

Le fluorène a été découvert par M. Berthelot [1], qui en donna le mode de préparation, et se borna à indiquer quelques-unes de ses réactions.

Depuis les travaux de M. Berthelot, aucun chimiste n'est revenu sur ce sujet.

L'anthracène $C^{28}H^{10}$, isolé, pour la première fois, par Anderson, en 1862, a été depuis étudié par un grand nombre de savants.

---

(1) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XII, p. 222.

M. Berthelot (¹) en a réalisé la synthèse par plusieurs procédés, l'action de la chaleur sur le toluène entre autres, et a indiqué une méthode de préparation universellement adoptée. A la même époque, M. Limpricht (²) obtint l'anthracène par la réaction de l'eau sur le chlorure de benzyle à 180 degrés. Dans cette réaction, il se forme simultanément un carbure $C^{28}H^{14}$, capable de perdre de l'hydrogène par l'action de la chaleur et de donner de l'anthracène.

M. Fritzsche (³) fit connaître deux réactifs précieux pour l'étude de ces corps : l'acide picrique et le réactif qui porte son nom (anthraquinone binitrée).

En 1870, MM. Graebe et Liebermann (⁴) publièrent un Mémoire étendu sur les dérivés de l'anthracène et indiquèrent des relations de ce carbure avec l'alizarine.

Enfin, tout récemment, MM. Arno Behr et Van Dorp (⁵) réalisèrent une nouvelle synthèse de l'anthracène par l'action de la chaleur sur le benzyltoluène $C^{28}H^{14}$, découvert par M. Zincke (⁶).

Le phénanthrène fut signalé presque simultanément par M. Graebe (⁷) d'une part, et MM. Fittig et Ostermayer (⁸) de l'autre.

(¹) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXII, p. 123.

(²) LIMPRICHT, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXXXIX, p. 207.

(³) FRITZSCHE, *Bulletin de l'Académie des Sciences de Saint-Pétersbourg*, t. VII, 12 mars 1867; *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXIV, p. 1037; 1867.

(⁴) GRAEBE et LIEBERMANN, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXI, p. 292.

(⁵) ARNO BEHR et VAN DORP, *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft*, 7e année, p. 16.

(⁶) ZINCKE, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 119; 1873, n° 3.

(⁷) GRAEBE, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVII, p. 131.

(⁸) FITTIG et OSTERMAYER, *Berichte der Deutschen Chem. Gesellschaft*, t. V, p. 933, n° 17; 1872.

M. Graebe exécuta la synthèse du phénanthrène par l'action de la chaleur sur le stilbène, et indiqua sa présence dans les produits de décomposition pyrogénée du toluène. Il signala également quelques dérivés, tels que : hydrure, phénanthrène-quinone, phénanthrène-hydroquinone, phénanthrène-quinhydrone, etc.

MM. Fittig et Ostermayer préparèrent, au moyen de ce carbure, un nouvel acide bibasique, l'acide diphényloxalique $C^{24}H^{8}(C^{4}H^{2}O^{8})$, dont le sel de chaux fournit, par distillation sèche, le diphénylène-carbonyle $C^{24}H^{8}C^{2}O^{2}$, capable de fixer les éléments de l'eau pour donner l'acide diphénylformique. Ils indiquèrent ainsi les relations qui existent entre le phénanthrène et le diphényle.

Enfin, MM. Limpricht et Hayduk ([1]) étudièrent quelques-uns des dérivés bromés de ce carbure.

L'anthracène et le phénanthrène ont pour formule commune $C^{28}H^{10}$, et se rencontrent dans le goudron de houille; il existe en outre un troisième isomère, le tolane, que MM. Limpricht et Schwanert ont préparé par déshydrogénation progressive et ménagée du dibenzyle $C^{28}H^{14}$, dérivé lui-même du toluène.

Comme on peut le voir dans ce court historique, les trois carbures : anthracène, phénanthrène, tolane, dérivent d'un carbure unique, le toluène. Je me suis proposé d'étudier leur formation par l'action de la chaleur sur les carbures $C^{28}H^{14}$, qui dérivent eux-mêmes du toluène, et qui, par leur composition, peuvent être considérés comme les hydrures des carbures $C^{28}H^{10}$.

([1]) Limpricht et Hayduk, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CLXVII. p. 177.

([2]) Limpricht et Schwanert, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, t. CXLV, p. 330.

PREMIÈRE PARTIE.

RECHERCHES SUR LE FLUORÈNE.

Cette première Partie comprend les divisions suivantes :

I. Préparation du fluorène pur et ses propriétés.

II. Étude des dérivés bromés et des dérivés nitrés.

III. Étude des produits d'oxydation.

IV. Réactions analytiques du fluorène, et essais de synthèse.

CHAPITRE PREMIER.

PRÉPARATION DU FLUORÈNE; SES PROPRIÉTÉS.

Le fluorène est un nouveau carbure qui se rencontre dans les huiles du goudron de houille, volatiles entre 280 et 340 degrés. Ces huiles, après quelques rectifications, laissent déposer une certaine quantité de carbures solides qui sont un mélange de fluorène, de phénanthrène, d'acénaphtène, et même d'une petite quantité d'anthracène.

C'est de ce mélange complexe de carbures que l'on retire le fluorène; il y existe, d'ailleurs, en proportion assez restreinte. Les observations que j'ai faites sur ce point, dans les diverses préparations du fluorène, m'ont montré que ce dernier n'entre guère que pour un quart dans la composition de la masse totale; le phénanthrène en forme la moitié, et l'autre quart est constitué par l'anthracène et surtout l'acénaphtène.

M. Berthelot, qui, le premier, a signalé ce carbure, sans en faire une étude approfondie, a donné une méthode de préparation que j'ai suivie, en y apportant toutefois certaines modifications importantes.

Voici, d'ailleurs, en détail, la marche à suivre pour arriver à se procurer du fluorène complétement pur.

On peut retirer le fluorène de l'anthracène brut; mais, dans ce cas, les traitements sont pénibles et le rendement

peu avantageux, parce que la majeure partie du carbure est restée dissoute dans les huiles lourdes, desquelles l'anthracène s'est séparé.

Il est préférable d'employer les huiles lourdes préalablement débarrassées de l'anthracène et de la naphtaline par essorage. Ces huiles passent à la distillation entre des limites assez étendues; elles commencent généralement à bouillir à 200 degrés, et le point d'ébullition s'élève graduellement jusqu'à 360 degrés et au delà.

Dans une première distillation, on élimine tout ce qui passe au-dessous de 290 degrés, et l'on recueille de 290 à 340 degrés.

Par une série de fractionnements exécutés en resserrant de plus en plus les limites de températures, on amène le produit 290-340 degrés à passer entre les limites 300-320 degrés. Il ne faut pas moins de six distillations fractionnées pour atteindre ce résultat.

En outre, pour obtenir une quantité de carbure raisonnable, il est bon d'opérer sur un volume d'huile tel, que l'on ait 15 à 20 litres de liquide passant au point.

Avant d'aller plus loin, je dirai immédiatement que la partie des huiles lourdes bouillant de 270 à 290 degrés contient en abondance de l'acénaphtène, et qu'il est bon de la conserver pour servir à la préparation de ce carbure.

Le produit 300-320 degrés, soumis à l'action du froid, se prend en une masse cristalline que l'on jette sur un entonnoir mis en relation avec une trompe à faire le vide; de cette façon, on enlève la majeure partie des huiles qui baignent les cristaux; on achève de les en dépouiller en les comprimant entre des doubles de papier buvard, renouvelés à plusieurs reprises. On introduit alors la matière solide dans une cornue munie d'un thermomètre et l'on distille en recueillant de la façon suivante :

1° Dans une première distillation, ce qui passe entre

290 et 310 degrés; ce qui reste dans la cornue après 310 degrés est du phénanthrène presque pur, qui constitue, à lui seul, la moitié à peu près de la masse totale des carbures solides obtenus comme il vient d'être dit plus haut.

2° Dans une seconde distillation, on recueille de 295 à 305 degrés : on a ainsi une masse d'un blanc jaunâtre qui est le fluorène brut, contenant encore de l'acénaphtène et une petite quantité d'un corps oxygéné qui lui communique la propriété de jaunir à la lumière. On le débarrasse de l'acénaphtène en le faisant recristalliser plusieurs fois dans un mélange de benzine et d'alcool. Enfin une dernière distillation, suivie d'une cristallisation dans l'alcool, fournit un carbure d'une pureté suffisante pour les réactions.

Le fluorène ainsi préparé contient encore ce composé oxygéné de nature phénolique qui le rend altérable à la lumière; on l'en sépare assez bien en le faisant cristalliser dans l'acide acétique cristallisable. Ce dernier dissout facilement à chaud le fluorène, et, par refroidissement, l'abandonne sous forme de larges lamelles très-fluorescentes et parfaitement blanches, tandis que l'eau mère retient le composé oxygéné ainsi qu'une petite quantité de carbure.

On arrive encore au même résultat, quoique plus difficilement, en exposant à la lumière solaire directe une dissolution de fluorène dans la benzine.

Enfin, pour obtenir un carbure d'une pureté absolue, tel qu'il convient pour des déterminations précises, on le dissout dans l'éther avec une quantité correspondante d'acide picrique, par évaporation lente; il se dépose un picrate en belles aiguilles rouges, fusibles à 80-82 degrés, qui constituent le picrate de fluorène.

Ce corps, traité par l'eau ammoniacale, se dédouble en fluorène régénéré, qui doit fondre à 113 degrés, et en picrate d'ammoniaque.

On répète ces combinaisons avec l'acide picrique, et ces régénérations jusqu'à ce que l'on arrive à des produits fusibles aux températures indiquées ci-dessus : on arrive ainsi à obtenir un carbure d'une pureté absolue.

Ainsi préparé, le fluorène se présente sous forme d'un composé blanc lamelleux, doué d'une belle fluorescence violette, fusible entre 112 et 113 degrés, volatil vers 305 degrés. Il se sublime difficilement sous forme de lamelles blanches très-petites, agglomérées de façon à présenter l'aspect de petits grains blancs.

Il est très-soluble dans l'éther, la benzine, le sulfure de carbone; l'alcool froid en dissout de petites quantités; chaud, il le dissout abondamment. Les solutions alcooliques concentrées laissent déposer le fluorène sous forme de petites lamelles très-brillantes; par évaporation lente, il se sépare des dissolutions étendues sous forme de grains cristallins mal déterminés et affectant une forme lenticulaire.

A l'analyse, le fluorène a donné les chiffres suivants :

I.	Matière employée........	0,189
	Acide carbonique........	0,650
	Eau..................	0,111
II.	Matière employée........	0,252
	Acide carbonique........	0,865
	Eau..................	0,147

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	$C^{26}H^{10}$.
C..........	93,8	93,6	93,6
H..........	6,5	6,4	6,1

Le fluorène donne, avec l'acide picrique et l'anthraquinone binitrée (réactif de Fritzsche), des composés cristallins importants et caractéristiques que nous allons étudier.

Picrate de fluorène. — Pour préparer le picrate, on

procède de la façon suivante : on dissout le carbure dans l'éther bouillant en même temps que la quantité correspondante d'acide picrique, et l'on abandonne le tout dans une fiole à l'évaporation lente. Il se sépare, au bout de quelques jours, de belles aiguilles rouges, qui sont le picrate de fluorène.

On peut aussi préparer ce corps en opérant dans la benzine; mais, dans ce cas, il se présente une difficulté : le composé qui se sépare de la dissolution retient de la benzine, soit comme eau de cristallisation, soit comme picrate double de benzine et de fluorène, ce qui fait que le produit ainsi obtenu ne tarde pas à s'effleurir et à changer de composition. J'ajouterai que, dans le cas où l'on opère avec la benzine, il y a toujours une certaine quantité d'acide picrique qui ne se combine pas au fluorène, mais bien à la benzine, en donnant du picrate de benzine en gros cristaux rouge grenat, très-beaux, mais très-instables.

Enfin on peut aussi obtenir le picrate de fluorène de dissolutions alcooliques; il se présente alors sous forme d'aiguilles jaunes. Cette dernière méthode est d'une exécution difficile, car un grand excès d'alcool détruit le picrate formé.

Le picrate de fluorène cristallise en belles aiguilles rouges, fusibles à 80-82 degrés. C'est un corps assez peu stable; il est décomposé par l'alcool bouillant, par l'eau, surtout lorsqu'elle est alcaline; il se régénère ainsi du fluorène, l'acide picrique se combinant à l'alcali. Le picrate de fluorène a pour formule $C^{26}H^{10}, C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$, comme le montrent ces analyses, analyses qui servent en même temps à la détermination de l'équivalent de fluorène.

I.	Matière employée.......	0,2275
	Acide carbonique.......	0,481
	Eau..................	0,071

II.	Matière employée.......	0,428
	Acide carbonique.......	0,903
	Eau..................	0,150

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	$C^{26}H^{10}, C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$.
C.........	57,5	57,4	57,6
H.........	3,4	3,8	3,2

Une autre quantité de ce picrate, dédoublée par l'eau ammoniacale, m'a donné le résultat suivant :

Matière employée...........	1,922
Acide picrique.............	1,112
Carbure..................	0,808

Ce qui fait, en centièmes :

Acide picrique.............	57,8
Carbure..................	42,0

La formule $C^{26}H^{10}, C^{12}H^3(AzO^4)^3O^2$ exige :

Acide picrique.............	57,9
Carbure..................	42,1

Ces analyses, et en particulier le dosage de l'acide picrique, suffisent, à mon avis, pour établir l'équivalent $C^{26}H^{10}$ de ce carbure, dont on ne peut pas facilement déterminer la densité de vapeur. Cette valeur de l'équivalent du fluorène est d'ailleurs confirmée par l'étude de tous les dérivés de ce corps; elle est confirmée en particulier par l'analyse complète d'un dérivé bibromé très-bien cristallisé et caractéristique.

Je ne donnerai ici que l'analyse de ce corps; j'y reviendrai plus loin, en parlant des dérivés bromés du fluorène.

Voici les chiffres que j'ai obtenus :

I.	Matière employée........	0,204
	Acide carbonique........	0,361
	Eau....................	0,055
	Matière employée........	0,315
	Bromure d'argent........	0,363
II.	Matière employée........	0,407
	Acide carbonique........	0,720
	Eau....................	0,102
	Matière employée........	0,620
	Bromure d'argent........	0,716

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	$C^{26}H^8Br^2$.
C.........	48,2	48,2	48,2
H.........	2,9	2,7	2,5
Br........	49,0	49,1	49,3

Tels sont les faits qui m'ont conduit à attribuer au fluorène la formule $C^{26}H^{10}$. Par l'étude des dérivés du fluorène, j'apporterai de nouvelles preuves en faveur de cette formule, et je montrerai quelle est la constitution véritable de ce carbure.

CHAPITRE II.

DÉRIVÉS BROMÉS ET NITRÉS DU FLUORÈNE.

L'étude des combinaisons bromées du fluorène a une certaine importance; elle m'a permis, en effet, non-seulement de vérifier la formule $C^{26}H^{10}$, que j'ai donnée plus haut, mais encore d'acquérir les premières notions sur la constitution de ce carbure. Les dérivés bromés du fluorène que j'ai obtenus sont les suivants :

1° Fluorène bibromé $C^{26}H^8Br^2$;

2° Fluorène tribromé $C^{26}H^7Br^3$;

3° Fluorène tétrabromé $C^{26}H^{6}Br^{4}$;

4° Bromure de fluorène monobromé $C^{26}H^{9}Br^{3}$.

Je les décrirai dans l'ordre où ils sont indiqués; je joindrai également à cette étude la description de deux composés nitrés du fluorène : le *fluorène mononitré,* et le *fluorène binitré.*

Le fluorène est violemment attaqué par le brome; il se dégage de l'acide bromhydrique, et il reste une masse visqueuse fortement colorée, dans laquelle on voit apparaître quelques cristaux qui, recueillis et analysés, se sont trouvés être un mélange des divers dérivés bromés du fluorène.

Pour obtenir des produits de substitution régulière, il faut modérer la réaction; on y parvient facilement en faisant agir le brome sur le carbure dissous dans le sulfure de carbone.

C'est ainsi que j'ai préparé le fluorène bibromé. Je dirai tout de suite que je n'ai pas réussi à obtenir le fluorène monobromé dans un état de pureté suffisant pour me permettre d'en donner la description.

Fluorène bibromé $C^{26}H^{8}Br^{2}$. — Ce composé se prépare avec la plus grande facilité. Pour cela, on dissout le carbure dans 5 à 6 fois son poids de sulfure de carbone, et à cette dissolution on ajoute peu à peu la quantité calculée de brome dissous dans son propre volume du même véhicule. A chaque addition de brome, il y a élévation de température et un fort dégagement d'acide bromhydrique. Lorsque tout le brome a été ajouté, on chasse le sulfure de carbone par la distillation, et l'on obtient une masse cristalline souillée d'une huile rouge, dont on se débarrasse par des lavages à l'éther. Le résidu, insoluble dans l'éther, se dissout très-facilement dans le sulfure de carbone, qui, par évaporation lente, le laisse déposer en cristaux volumineux. Deux cristallisations successives dans le sulfure de carbone suffisent pour l'avoir à un état de pureté suffi-

sant. La réaction qui donne naissance au fluorène bibromé est la suivante :

$$C^{26}H^{10} + Br^4 = C^{26}H^8Br^2 + 2HBr.$$

Ce corps m'a donné, à l'analyse, les résultats suivants :

I.	Matière employée........	0,204
	Acide carbonique........	0,361
	Eau....................	0,055
	Matière employée........	0,315
	Bromure d'argent........	0,368
II.	Matière employée........	0,407
	Acide carbonique........	0,720
	Eau....................	0,102
	Matière employée........	0,620
	Bromure d'argent........	0,716

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	$C^{26}H^8Br^2$.
C.........	48,2	48,2	48,2
H........	2,9	2,7	2,5
Br........	49,0	49,1	49,3
	100,1	100,0	100,0

Le fluorène bibromé cristallise en tables volumineuses très-belles, appartenant au système clinorhombique.

On observe la combinaison des faces p, m, h, h^3, $d^{\frac{1}{2}}$; les faces $d^{\frac{1}{2}}$ manquent fréquemment. Voici les principaux angles que M. G. Bouchardat a eu l'obligeance de mesurer :

		Calculé.
$p : m$	= *97,58	»
$m : m$	= 97,40	97,32
$m : h$	= *131,14	»
$p : h_1$	= 102,10	102,8
$p : d^{\frac{1}{2}}$	= *131,00	»

		Calculé.
$m : d^{\frac{1}{2}} =$	146,36	146,56
$m : h^3_{adj} =$	162,22	162,26
$h^2 : h^3 =$	132,42	132,40
$p : h^3 =$	94,55	94,51

$$\frac{b}{h} = 1,0291.$$

On observe un clivage très-net suivant une direction parallèle à la base p. Ce composé est caractéristique du fluorène.

Le fluorène bibromé fond à 166-167 degrés; il distille sans décomposition à une haute température; la potasse alcoolique bouillante ne l'attaque pas; il est facilement soluble dans le sulfure de carbone et le chloroforme, presque insoluble dans l'alcool et l'éther.

Traité par la chaux au rouge, il donne du diphényle, reconnaissable à son odeur, à son point de fusion 70 degrés et à la combinaison en lames rhomboïdales jaune-citron, qu'il donne avec le réactif de Fritzsche. Ce fait est très-important, car il montre que le groupement $C^{24}H^{10}$ (diphényle) existe dans le fluorène; on peut dès lors envisager ce dernier comme un diphénylméthylène et l'écrire

$$C^{24}H^8, C^2H^2 = C^{26}H^{10}.$$

En d'autres termes, ce serait du diphényle $C^{24}H^{10}$, dans lequel H^2 est remplacé par un égal volume de méthylène C^2H^2.

J'apporterai d'autres preuves à l'appui de cette manière de concevoir la constitution du fluorène.

Fluorène tribromé $C^{24}H^7Br^3$. — Ce corps peut s'obtenir de deux façons : ou bien on ajoute le brome en quantité convenable à la dissolution sulfocarbonique du carbure conformément à l'équation suivante :

$$C^{26}H^{10} + Br^6 = C^{26}H^7Br^3 + 3HBr,$$

ou bien on attaque le fluorène bibromé par le brome directement, en chauffant modérément, pour fluidifier la masse et la rendre bien homogène; dans ce cas, la réaction est la suivante :

$$C^{26}H^{8}Br^{2} + Br^{2} = C^{26}H^{7}Br^{3} + HBr.$$

La réaction du brome sur le fluorène bibromé est très-vive et exige quelques précautions, mais on ne peut guère procéder autrement; car, lorsqu'on veut modérer la réaction en dissolvant ce dernier dans le sulfure de carbone, elle n'a plus lieu.

Il est indifférent d'employer l'une ou l'autre méthode : on arrive au même résultat dans les deux cas. Le produit que l'on obtient, recristallisé dans le sulfure de carbone pour le débarrasser des matières huileuses qui le souillent, se présente sous forme d'une masse aiguillée, blanc jaunâtre, fusible à 151 degrés, qui donne, à l'analyse, un chiffre intermédiaire entre la composition du dérivé bibromé et celle du dérivé tribromé; en outre, le sulfure de carbone, qui a servi à la première cristallisation, laisse déposer des cristaux facilement reconnaissables de fluorène bibromé.

La présence de ce dernier corps rend la purification du fluorène tribromé très-pénible, leur solubilité étant presque la même; ce n'est que par un grand nombre de cristallisations, faites en recueillant chaque fois les parties les moins solubles, que l'on parvient à obtenir un corps présentant sensiblement la composition du fluorène tribromé.

Voici les résultats fournis par l'analyse :

I.	Matière employée	0,646
	Acide carbonique	0,920
	Eau	0,112
	Matière employée	0,302
	Bromure d'argent	0,420

II. Matière employée	0,597
Acide carbonique	0,846
Eau	0,104
Matière employée	0,504
Bromure d'argent	0,703

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	$C^{26}H^{7}Br^{3}$.
C	38,8	38,5	38,7
H	1,9	1,9	1,9
Br	59,1	59,3	59,6

Le fluorène tribromé cristallise en masses sphériques formées de fines aiguilles blanc jaunâtre, plus ou moins développées suivant les conditions dans lesquelles s'est faite la cristallisation. Il fond entre 161 et 162 degrés; sa solubilité dans le sulfure de carbone et le chloroforme est presque la même que celle du fluorène bibromé; ce dernier est cependant un peu plus soluble. La benzine bouillante le dissout facilement et le laisse déposer par refroidissement sous forme d'une masse blanche très-légère, composée de fines aiguilles; il est insoluble dans l'alcool et l'éther. Chauffé dans un tube, il fond, puis, à une plus haute température, il se détruit en acide bromhydrique et en une matière charbonneuse insoluble.

J'ai également préparé le fluorène tétrabromé $C^{26}H^{6}Br^{4}$; ses propriétés sont semblables à celles du fluorène tribromé. Il est encore plus difficile de l'obtenir pur que ce dernier, ce qui fait que je ne m'y arrêterai pas.

Bromure de fluorène monobromé $C^{26}H^{9}Br(Br^{2})$. — Outre les produits de substitution que j'ai décrits plus haut, on peut, en ménageant l'action du brome sur le fluorène, obtenir une nouvelle combinaison, résultant de l'addition pure et simple du brome au fluorène ou plutôt à son dérivé monobromé.

Voici comment on opère: on dissout le fluorène dans le

sulfure de carbone, et l'on fait arriver dans cette dissolution des vapeurs de brome mélangées d'air, en évitant avec soin toute élévation de température. La réaction s'effectue tranquillement avec dégagement d'une petite quantité d'acide bromhydrique; lorsqu'elle est achevée, c'est-à-dire lorsque tout le brome a été ajouté, on laisse évaporer spontanément le sulfure de carbone, et l'on fait cristalliser le résidu dans la benzine. On obtient ainsi un corps qui présente exactement la composition indiquée par la formule

$$C^{26}H^{9}Br(Br^{2}).$$

C'est le bromure de fluorène monobromé, ainsi que le montrent les analyses et les réactions du corps.

Il est formé en vertu de la réaction suivante :

$$C^{26}H^{10} + Br^{4} = C^{26}H^{9}Br(Br^{2}) + HBr.$$

Ce corps a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée............	0,270
	Acide carbonique.....	0,379
	Eau........................	0,062
	Matière employée............	0,400
	Bromure d'argent............	0,555
II.	Matière employée............	0,308
	Bromure d'argent............	0,428

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	$C^{26}H^{9}Br^{3}$.
C.........	38,2	»	38,5
H	2,5	»	2,2
Br........	59,0	59,1	59,3

Le bromure de fluorène monobromé se présente sous forme de longues aiguilles jaune clair, soyeuses et très-brillantes; chauffé dans un tube à 150 degrés, il émet de l'acide bromhydrique sans fondre. Il est soluble dans la benzine, qui est son meilleur dissolvant; il faut éviter un trop grand

nombre de cristallisations, car il se décompose facilement sous l'influence prolongée de la chaleur, en donnant le fluorène bibromé. Cette transformation est instantanée sous l'influence d'une dissolution de potasse alcoolique; il y a élimination d'acide bromhydrique et formation de fluorène bibromé caractéristique, et sur lequel j'ai vérifié le point de fusion, 166-167 degrés, la teneur en brome et la forme cristalline.

L'équation suivante :

$$C^{26}H^{9}Br(Br^{2}) + KHO^{2} = C^{26}H^{8}Br^{2} + KBr + H^{2}O^{2}$$

rend compte de la réaction : elle montre, en outre, que ce corps est bien un produit d'addition; d'ailleurs toutes ses propriétés sont très-distinctes de celles du fluorène tribromé, ce dernier n'étant pas attaqué à 100 degrés par la potasse.

Comme on l'a vu plus haut, par l'étude des produits de décomposition du fluorène bibromé sous l'influence de la chaux au rouge, j'ai été conduit à représenter le fluorène par la formule rationnelle

$$C^{24}H^{8}C^{2}H^{2},$$

qui montre que le fluorène peut être considéré comme du diphényle $C^{24}H^{10}$ dans lequel H^{2} est remplacé par un égal volume de vapeur de méthylène $C^{2}H^{2}$. Comme le méthylène est un carbure incomplet du premier ordre, il s'ensuit que le fluorène est lui-même incomplet du premier ordre.

La prévision théorique est donc complétement vérifiée par l'expérience, puisque j'ai réussi à préparer un bromure d'addition à l'aide du fluorène $C^{24}H^{8}[(C^{2}H^{2})(-)]$

$$C^{24}H^{7}Br,[(C^{2}H^{2})(Br^{2})] = C^{26}H^{2}Br^{3};$$

de cette façon on met en relief le caractère incomplet du fluorène.

Dérivés nitrés du fluorène. — Le fluorène est énergiquement attaqué par l'acide nitrique fumant avec production de composés nitrés.

J'ai obtenu, par l'action de ce réactif, deux dérivés nouveaux résultant : le premier, de la substitution de 1 molécule de vapeur nitreuse à 1 équivalent d'hydrogène : c'est le fluorène mononitré $C^{26}H^{9}(AzO^{4})^{9}$; le second, de la substitution de 2 molécules de vapeurs nitreuses à 2 équivalents d'hydrogène, ce qui engendre le fluorène binitré $C^{26}H^{8}(AzO^{4})^{2}$.

Fluorène mononitré $C^{26}H^{9}(AzO^{4})$. — Ce composé s'obtient avec facilité en faisant bouillir pendant vingt-quatre heures le fluorène avec de l'acide nitrique du commerce étendu de 2 fois son volume d'eau. Le produit que l'on obtient ainsi est dissous dans un mélange d'alcool et de benzine pour enlever le carbure inaltéré; par refroidissement il se sépare une poudre rouge foncé, qui constitue le fluorène mononitré, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I.	Matière employée	0,186
	Acide carbonique	0,508
	Eau	0,073
II.	Matière employée	0,201
	Acide carbonique	0,547
	Eau	0,080

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	$C^{26}H^{9}(AzO^{4})$.
C.	74,1	74,0	73,9
H	4,3	4,4	4,2

Le fluorène mononitré constitue une poudre rouge foncé, que je n'ai pas réussi à obtenir en gros cristaux.

Chauffé, il fond à une température assez élevée, et presque aussitôt il se détruit en laissant du charbon. Traité par

les agents réducteurs, tels que l'acide chlorhydrique et l'étain, il donne une substance basique résineuse et très-altérable à l'air. Il me paraît probable que ce corps n'est autre que la monamine primaire dérivée du fluorène.

Fluorène binitré $C^{26}H^{8}(AzO^{4})^{2}$. — Le fluorène binitré s'obtient aisément en dissolvant le fluorène dans un mélange à volumes égaux d'acide nitrique fumant et d'acide acétique cristallisable. On refroidit pour éviter une action trop énergique, et, lorsque tout le carbure a été ajouté, on laisse en contact pendant douze heures.

L'addition d'une grande quantité d'eau sépare le fluorène binitré sous forme d'une masse blanc jaunâtre et spongieuse. Cette masse, lavée avec soin et séchée, est dissoute à chaud dans un mélange de nitrobenzine et de carbure de houille léger; par refroidissement, il se dépose de fines aiguilles jaune rougeâtre, qui ont fourni à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée	0,143
	Acide carbonique	0,321
	Eau	0,057
II.	Matière employée	0,185
	Acide carbonique	0,416
	Eau	0,072
III.	Matière employée	0,285
	Acide carbonique	0,638
	Eau	0,098

	I.	II.	III.	$C^{26}H^{8}(AzO^{4})^{2}$.
C....	61,1	61,3	61,0	60,9
H ...	4,4	4,3	3,8	3,1

Le fluorène binitré se présente sous forme de fines aiguilles jaune rougeâtre, très-difficilement solubles dans la plupart des dissolvants. Il n'y a guère que le mélange de nitrobenzine et d'huiles légères qui permette de l'obtenir cristallisé. Chauffé avec précaution, il fond au-dessus de

260 degrés en s'altérant; chauffé brusquement, il se décompose brusquement avec ignition, en laissant un charbon volumineux. Enfin, traité par les agents réducteurs, il donne une substance se combinant aux acides et précipitable par les alcalis, qui me paraît être la diamine fluorénique.

Avant de terminer ce Chapitre, je crois utile de dire que le fluorène, comme les carbures voisins, se combine à l'acide sulfurique pour donner un acide sulfoconjugué, l'acide fluorénosulfurique, dont les sels ne cristallisent pas ou difficilement, ce qui fait que je n'en ai pas poursuivi l'étude.

CHAPITRE III.

PRODUITS D'OXYDATION DU FLUORÈNE.

Le fluorène est difficilement attaqué par les agents d'oxydation ; sous ce rapport, il se rapproche du diphényle d'une part, et du phénanthrène de l'autre, ce dernier carbure étant beaucoup moins oxydable que son isomère l'anthracène. Il ne faut pas moins de deux traitements oxydants réitérés pour obtenir une transformation à peu près complète.

L'oxydation du fluorène donne naissance à deux produits principaux, qui se forment simultanément :

1° La fluorénoquinone $C^{26}H^{8}O^{4}$;

2° Le diphénylène-carbonyle $C^{26}H^{8}O^{2}$.

Ces deux produits sont des corps neutres et insolubles dans l'eau; je n'ai pas observé dans cette réaction la formation d'un acide de même condensation en carbone que le fluorène.

On rencontre, en outre, comme produits secondaires, les acides carbonique, formique, oxalique et phtalique, qui sont communs à toute oxydation un peu énergique faite sur les carbures de la série aromatique.

On peut exécuter cette oxydation de deux façons, ou

bien par l'action d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique étendu, ou bien en faisant agir l'acide chromique cristallisé et pur sur le fluorène, les deux corps ayant été dissous séparément et à l'avance dans de l'acide acétique cristallisable.

Les produits sont les mêmes dans les deux cas seulement; lorsqu'il s'agit de rechercher les produits solubles dans l'eau, tels que les acides formique, oxalique et phtalique, il est bon d'employer la première méthode pour ne pas être gêné par la présence d'un grand excès d'acide acétique.

Si, au contraire, on ne veut obtenir que les produits insolubles dans l'eau, comme la fluorénoquinone et le diphénylène-carbonyle, il est préférable d'opérer en dissolution acétique; dans ce dernier cas, en effet, la réaction est plus rapide et plus complète, le contact des deux substances réagissantes étant plus parfait.

Outre la fluorénoquinone et le diphénylène-carbonyle, je décrirai dans ce Chapitre les dérivés de ce dernier, à savoir :

1° L'alcool fluorénique obtenu par hydrogénation du diphénylène-carbonyle;

2° L'éther acétique $C^{26}H^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$;

3° L'éther fluorénique $C^{26}H^{8}(C^{26}H^{10}O^{2})$.

Fluorénoquinone $C^{26}H^{6}O^{4}$. — Pour préparer ce composé, on commence par dissoudre séparément le fluorène et l'acide chromique dans l'acide acétique cristallisable, en employant les proportions suivantes :

Carbure....................	15 grammes
Acide chromique...........	30 »

Chaque substance est dissoute dans 3 à 4 fois son poids d'acide acétique.

Cela fait, on ajoute peu à peu la dissolution chromique à la dissolution du carbure : la réaction s'effectue à l'instant même avec une forte élévation de température, et la liqueur devient verte par suite de la formation d'un acétate

chromique. Il est bon d'agiter et de laisser la réaction se calmer après chaque addition d'acide chromique; car autrement l'attaque deviendrait tellement énergique que l'acide acétique entrerait en ébullition, et l'on serait exposé à avoir des projections.

Lorsqu'on a ainsi ajouté toute la dissolution oxydante, on laisse digérer le mélange au bain-marie pendant quelques heures, puis on précipite par l'eau. Il se sépare une masse jaune rougeâtre spongieuse, que l'on divise et que l'on lave à l'eau froide d'abord par décantation, puis sur un filtre à l'eau tiède, jusqu'à ce que les eaux de lavages ne soient plus colorées; le produit séché exactement est alors dissous à chaud dans un mélange d'alcool et de benzine; par refroidissement il se sépare sous forme de grains jaunâtres une matière qui, cristallisée une seconde fois dans la benzine, présente la composition de la fluorénoquinone.

Il existe dans les liquides qui ont servi à cette cristallisation un autre produit qui a pris naissance simultanément, le diphénylène-carbonyle : aussi il est bon de les conserver pour la préparation de ce corps.

La réaction qui donne naissance à la fluorénoquinone est la suivante :

$$C^{26}H^{10} + O^{6} = C^{26}H^{8}O^{4} + H^{2}O^{2}.$$

Elle a fourni à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée...........	0,182
	Acide carbonique...........	0,528
	Eau.....................	0,074
II.	Matière employée...........	0,244
	Acide carbonique...........	0,708
	Eau.....................	0,100
III.	Matière employée...........	0,192
	Acide carbonique...........	0,561
	Eau.....................	0,085

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^{26}H^8O^4$.
C.....	79,1	79,0	79,6	79,5
H.....	4,5	4,5	4,9	4,2
O.....	»	»	»	16,8

La fluorénoquinone se dépose de ses dissolutions dans la benzine sous forme de petites masses jaunes arrondies, formées de granulations groupées autour d'un centre commun. Elle fond entre 181 et 182 degrés; la potasse en dissout une petite quantité à chaud : elle la transforme en une substance brune et l'on perçoit l'odeur du diphényle.

L'acide sulfureux en dissolution aqueuse à 100 degrés l'attaque et la change en une matière qui se dépose par refroidissement sous forme de fines aiguilles blanches et qui est très-probablement le fluorène-hydroquinone $C^{26}H^{10}O^4$.

Chauffée vers 180 degrés, en présence de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge, la fluorénoquinone régénère du fluorène.

Diphénylène-carbonyle $C^{26}H^8O^2$. — Comme je l'ai dit précédemment, ce corps prend naissance en même temps que la fluorénoquinone; il reste en dissolution dans la benzine qui a servi à faire cristalliser cette dernière. Pour l'en retirer, on évapore au bain-marie, on reprend le résidu par l'alcool absolu; on filtre pour séparer une matière insoluble, et on laisse cristalliser. On obtient ainsi une substance colorée en rouge, qu'une seconde cristallisation dans l'alcool mêlé de benzine donne complétement pure.

Ce corps présente la composition indiquée par la formule $C^{26}H^8O^2$, ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I. Matière employée............	0,248
Acide carbonique............	0,785
Eau	0,105

II. Matière employée	0,204
Acide carbonique	0,645
Eau	0,088

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	$C^{26}H^8O^2$.
C	86,3	86,1	86,6
H	4,6	4,7	4,4
O	»	»	9,0

Cette nouvelle substance cristallise en tables rectangulaires fusibles entre 81 et 82 degrés.

Sous l'influence de la potasse fondante, elle fixe les éléments de l'eau pour donner un acide monobasique, l'acide diphénylformique $C^{24}H^8, C^2H^2O^4$, dont le sel de chaux fournit du diphényle par distillation sèche.

L'analyse du sel d'argent de cet acide a fourni le résultat suivant :

Matière employée	0,210
Chlorure d'argent	0,098

ce qui fait 35,1 d'argent, au lieu de 35,4 qu'exige la formule $C^{24}H^8.C^2HAgO^4$.

En un mot, ce nouveau produit d'oxydation du fluorène possède la même composition et les mêmes propriétés physiques et chimiques que celui obtenu au moyen de l'acide diphényloxalique $C^{24}H^8, C^4H^2O^8$, dérivé par oxydation du phénanthrène, composé que MM. Fittig et Ostermayer ont désigné sous le nom de *diphénylénacétone*.

La formule

$$C^{24}H^8, C^2H^2 + O^4 = C^{24}H^8C^2O^2 + H^2O^2$$

rend compte de la formation du diphénylène-carbonyle à

(1) Fittig et Ostermayer, *Deutschen chemischen Gesellschaft*, t. VI, p. 167, 1873, n° 4.

partir du fluorène. Sa production, au moyen de l'acide diphényloxalique, est exprimée par l'équation suivante :

$$C^{24}H^8C^4H^2O^8 - C^2O^4 - H^2O^2 = C^{24}H^8C^2O^2.$$

Ces deux réactions, exécutées sur deux composés différents et conduisant à un produit unique, commun à toutes deux, font ressortir, à mon avis, très-clairement les relations qui existent entre le fluorène $C^{24}H^8(C^2H^2)$, le phénanthrène $C^{24}H^8(C^4H^2)$ et le diphényle $C^{24}H^8(H^2)$.

Elles montrent de plus que le diphénylène-carbonyle et tous les corps qu'il engendre, soit par fixation d'eau, comme l'acide diphénylformique, soit par fixation d'hydrogène, comme l'alcool fluorénique, dont je ferai l'étude plus loin, sont des dérivés immédiats du fluorène.

Je ferai remarquer, en outre, que le diphénylène-carbonyle présente de l'intérêt non-seulement au point de vue de la constitution du fluorène, mais encore comme constituant avec l'oxyde d'allylène et le camphre une nouvelle classe de composés aldéhydiques d'une nature spéciale. M. Berthelot, qui a donné la théorie de ces composés ([1]), les a désignés sous le nom de *carbonyles*.

Alcool fluorénique $C^{26}H^8(H^2O^2)$. — Ce nouvel alcool prend naissance par hydrogénation du diphénylène-carbonyle. Je l'ai préparé en employant le diphénylène-carbonyle provenant de la distillation sèche du sel de chaux de l'acide diphényloxalique ; car il s'obtient plus facilement par ce procédé que par oxydation du fluorène.

Voici d'ailleurs la méthode que j'ai suivie pour le préparer.

On ajoute à une dissolution alcoolique de diphénylène-carbonyle un poids d'amalgame de sodium tel, que la quan-

---

([1]) BERTHELOT, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. VI; 1875.

tité du métal alcalin employée soit double de la quantité de diphénylène-carbonyle. La réaction est immédiate : il y a élévation de température; aussi il est bon de refroidir pour éviter une action trop profonde. Lorsqu'elle est terminée, c'est-à-dire lorsque le dégagement d'hydrogène a cessé, on sature incomplétement l'alcali libre par l'acide chlorhydrique; on filtre la dissolution et, l'alcool ayant été chassé par distillation au bain-marie, on ajoute de l'eau au résidu. On obtient aussi une masse blanc jaunâtre composée de fines aiguilles, que l'on recueille sur un filtre et qu'on lave soigneusement. Le produit desséché est alors dissous dans la benzine bouillante, qui, par refroidissement, ne tarde pas à l'abandonner sous forme de lamelles hexagonales, qu'une seconde cristallisation rend complétement pures.

Cette substance possède la composition de l'alcool fluorénique, c'est-à-dire d'une matière résultant de la fixation de H^2 sur le diphénylène-carbonyle. Elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée............	0,305
	Acide carbonique............	0,950
	Eau	0,152
II.	Matière employée............	0,208
	Acide carbonique............	0,653
	Eau.........................	0,105

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	$C^{26}H^8(H^2O^2)$.
C...........	85,4	85,5	85,7
H	5,5	5,6	5,4
O	»	»	8,9

L'alcool fluorénique cristallise en lamelles hexagonales, incolores, dures et brillantes; il fond à 153 degrés. Il est soluble dans l'alcool et l'éther, mais son meilleur dissolvant est la benzine.

Traité par l'acide chromique en dissolution aqueuse, il reproduit le diphénylène-carbonyle sans donner d'acide de même condensation du carbone que lui; en cela, il se comporte comme un alcool secondaire. Les deux équations suivantes rendent compte : la première, de la transformation du diphénylène-carbonyle en alcool fluorénique par hydrogénation :

$$C^{24}H^8C^2O^2 + H^2 = C^{24}H^8C^2(H^2O^2) = C^{26}H^8(H^2O^2),$$

la seconde,

$$C^{24}H^8C^2(H^2O^2) + O^2 = C^{24}H^8C^2O^2 + H^2O^2,$$

de la production du diphénylène-carbonyle par l'action des réactifs oxydants sur l'alcool fluorénique.

Éther fluorénacétique $C^{26}H^8(C^4H^4O^4)$. — Ce nouveau composé prend naissance lorsqu'on fait réagir l'acide acétique anhydre sur l'alcool fluorénique pendant six à huit heures à 100 degrés. Le produit de la réaction est versé dans l'eau et maintenu en contact avec ce liquide pendant quelque temps, pour décomposer et enlever l'acide acétique anhydre; il reste une huile épaisse à peine colorée, que l'on dissout dans l'éther. La dissolution éthérée, agitée avec une petite quantité de chaux éteinte, pour saturer les traces d'acide libre, et desséchée avec le chlorure de calcium, donne par évaporation une huile qui ne tarde pas à se solidifier en une masse cristalline, et légèrement colorée en rouge, que l'on rend complétement pure par une seconde cristallisation dans l'alcool éthéré.

Cette substance a donné à l'analyse les chiffres suivants, qui correspondent à la composition de l'éther fluorénacétique :

I.	Matière employée............	0,272
	Acide carbonique............	0,802
	Eau......................	0,140

II. Matière employée..........	0,290
Acide carbonique............	0,860
Eau......................	0,150

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	$C^{26}H^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$.
C..........	80,4	80,6	80,3
H..........	5,7	5,7	5,3
O..........	»	»	14,4

Ce nouveau corps cristallise dans l'alcool éthéré en lamelles rhomboïdales presque incolores, fusibles à 75 degrés. Traité par l'eau de baryte, en vase clos à 120 degrés, il fournit de l'acétate de baryte.

L'éther fluorénacétique prend naissance en vertu de l'équation suivante :

$$C^{26}H^{8}(H^{2}O^{2}) + C^{4}H^{4}O^{4} = C^{26}H^{8}(C^{4}H^{4}O^{4}) + H^{2}O^{2}.$$

La formation de cet éther met hors de doute la nature alcoolique du composé formé par hydrogénation du diphénylène-carbonyle, et justifie le nom d'alcool fluorénique que je lui ai donné.

Éther fluorénique $C^{26}H^{8}(C^{26}H^{10}O^{2})$. — Ce corps résulte de la condensation en une seule de 2 molécules d'alcool fluorénique avec perte d'eau, conformément à l'équation ci-dessous :

$$2C^{26}H^{8}(H^{2}O^{2}) = C^{26}H^{8}(C^{26}H^{10}O^{2}) + H^{2}O^{2}.$$

Cette réaction a lieu :

1° Lorsqu'on maintient l'alcool fluorénique pendant quelque temps au-dessus de son point de fusion; il dégage de l'eau, et il reste une substance résineuse qui possède la composition de l'éther fluorénique. Ce procédé ne permet pas de l'obtenir très-pure, car il reste toujours une certaine quantité d'alcool non décomposé.

2° Elle se forme encore lorsqu'on chauffe l'alcool fluoré-

nique en présence de l'acide acétique anhydre au-dessus de son point de fusion : dans ce cas il y a déshydratation pure et simple sans formation d'éther acétique. Le produit de la réaction, lavé à l'eau pour enlever l'acide acétique, se présente sous forme d'une substance résineuse possédant la même composition et les mêmes propriétés que celle qui a été obtenue par fusion simple.

L'éther fluorénique a donné à l'analyse les résultats suivants :

I.	Matière employée	0,355
	Acide carbonique	1,134
	Eau	0,180
II.	Matière employée	0,278
	Acide carbonique	0,888
	Eau	0,149
III.	Matière employée	0,211
	Acide carbonique	0,673
	Eau	0,113

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	III.	$C^{26}H^{8}(C^{26}H^{10}O^{2})$.
C....	87,04	87,1	86,8	87,2
H ...	5,6	5,8	5,9	5,2
O....	»	»	»	7,6

Les analyses I et II ont été faites avec le produit préparé au moyen de l'acide acétique anhydre, qui le donne complétement pur. L'analyse III a été faite avec le produit résultant de l'action de la chaleur sur l'alcool fluorénique.

L'éther fluorénique est une substance résineuse à peine colorée qui se laisse facilement pulvériser ; elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, et très-soluble dans la benzine. Elle fond aux environs de 290 degrés.

L'alcool fluorénique est le premier des alcools connus qui possède cette propriété de donner un éther par perte

d'eau, sous la simple influence de la chaleur. Cela résulte de son mode de formation. En effet il dérive, par hydrogénation, d'un carbonyle, c'est-à-dire d'une acétone incomplète, non-seulement comme acétone, mais aussi comme dérivant d'un carbure incomplet. A ce titre il joue le rôle d'un pseudo-alcool incomplet, et présente la superposition des réactions caractéristiques de cette double propriété. Comme alcool secondaire, il peut perdre de l'eau sous l'influence de la chaleur; comme composé incomplet, il possède la propriété de se polymériser pour donner un éther, ces deux réactions s'effectuant simultanément. Avant de terminer ce Chapitre, je dirai que dans l'hydrogénation du diphénylène-carbonyle, outre l'alcool fluorénique que j'ai décrit, il se forme en même temps un autre produit plus soluble dans la benzine, et cristallisant en fines aiguilles blanches, qui me paraît être l'alcool relativement complet de la série, c'est-à-dire l'alcool résultant de la fixation de $2H^2$ sur le diphénylène-carbonyle, et ayant avec l'alcool fluorénique les mêmes relations que l'alcool isopropylique avec l'alcool allylique.

La quantité que j'en ai obtenue étant trop faible pour permettre un examen approfondi, je m'abstiendrai de toute hypothèse à cet égard.

CHAPITRE IV.

RÉACTIONS ANALYTIQUES DU FLUORÈNE ET ESSAIS DE SYNTHÈSE.

Ce Chapitre comprendra l'étude de l'action de l'acide iodhydrique sur le fluorène, et l'exposé des résultats obtenus dans les expériences que j'ai entreprises sur le diphénylméthane, son isomère, le phényltoluène et la benzophénone, dans le but de reproduire synthétiquement le fluorène.

Action de l'acide iodhydrique sur le fluorène. — L'a-

cide iodhydrique n'exerce pas d'action notable à froid et même à 100 degrés sur le fluorène ; mais il se comporte tout autrement dès que l'on opère à une température plus élevée, à 275 degrés environ, avec une solution d'acide iodhydrique saturée à zéro.

Si l'on chauffe 1 partie de carbure avec 10 parties d'acide iodhydrique à 275 degrés, il se produit du charbon en abondance et une certaine quantité de carbures liquides prennent naissance. Ce produit liquide est constitué par le mélange des carbures suivants, que l'on a séparés par distillation fractionnée :

1° Une petite quantité de benzine $C^{12}H^{6}$;

2° Une proportion assez notable ($\frac{1}{4}$ environ du poids total) de toluène $C^{14}H^{8}$, volatil vers 110 degrés ;

3° Enfin la partie la plus abondante est constituée par un carbure liquide, volatil vers 220 degrés, entièrement soluble dans l'acide nitrique fumant et qui est probablement un hydrure voisin de la saturation complète.

Tels sont les résultats obtenus en présence d'une quantité insuffisante d'hydracide. Si l'on opère en présence d'un grand excès d'acide iodhydrique (1 partie de carbure et 40 parties d'hydracide), on observe la formation des carbures suivants :

1° Une quantité sensible d'hydrure d'hexylène $C^{12}H^{14}$, accompagné d'un carbure un peu moins volatil, l'hydrure d'heptylène $C^{14}H^{16}$;

2° Le produit principal est constitué par le carbure $C^{26}H^{28}$ volatil vers 240 degrés : c'est le carbure complétement saturé correspondant au fluorène ; il est inattaquable par l'acide nitrique fumant et le brome à froid ; l'acide sulfurique fumant est également sans action ;

3° Une petite quantité d'un carbure volatil vers 360 degrés et au delà, qui constitue un dérivé polymérique, probablement $C^{52}H^{54}$.

Ces résultats provenant d'expériences inédites de

M. Berthelot, qui a eu l'obligeance de les mettre à ma disposition, apportent un contrôle favorable aux expériences que j'ai rapportées précédemment.

J'ai fait aussi quelques expériences dans le but d'obtenir l'hydrure $C^{26}H^{12}$, résultant de la fixation de H^2 sur le fluorène et correspondant au bromure d'addition. Pour cela, j'ai opéré avec l'acide iodhydrique de densité 1,50 et le phosphore rouge. Dans ces conditions, l'hydrogénation ne commence qu'à la température de 200 degrés, et l'on obtient d'emblée le carbure $C^{26}H^{28}$, résultant de l'hydrogénation totale du fluorène. Il m'a été impossible d'isoler un hydrure intermédiaire.

Essais de synthèse. — Comme on vient de le voir, sous l'influence de l'hydrogène naissant, le fluorène fournit dans un cas de la benzine et du toluène

$$\underbrace{C^{12}H^4(C^{12}H^4, C^2H^2[-])}_{\text{Fluorène.}} + 2H^2 = \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{12}H^4C^2H^4}_{\text{Toluène.}}$$

Dans l'autre, il donne de l'hydrure d'hexylène et de l'hydrure d'heptylène, qui proviennent de l'hydrogénation complète de la benzine et du toluène :

$$C^{12}H^4(C^{12}H^4C^2H^2[-]) + 10H^2 = C^{12}H^{14} + C^{14}H^{16}.$$

Ces résultats m'ont conduit à penser que l'on pourrait reproduire synthétiquement le fluorène par la réaction de la benzine sur le toluène au rouge, conformément à l'équation suivante, qui est l'inverse des précédentes :

$$\underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} + \underbrace{C^{12}H^4C^2H^4}_{\text{Toluène.}} = \underbrace{C^{12}H^4(C^{12}H^4C^2H^2[-])}_{\text{Fluorène.}} + 2H^2.$$

L'expérience, exécutée en faisant passer dans un tube chauffé au rouge un mélange à volumes égaux de vapeurs de benzine et de toluène, n'a pas donné de résultat décisif. Les deux carbures se décomposent séparément pour donner, l'un du diphényle et l'autre de l'anthracène, qui con-

stituent les produits principaux de la réaction. Il se forma bien une petite quantité d'un carbure fluorescent, volatil vers 301 degrés, mais la quantité obtenue était trop faible pour permettre une conclusion.

J'ai pensé obtenir un meilleur résultat en soumettant à l'action de la chaleur les carbures $C^{26}H^{12}$ qui dérivent de la benzine et du toluène, et qui, possédant la même condensation en carbone que le fluorène et H^2 en plus, peuvent être considérés comme les hydrures de ce dernier.

On voit immédiatement que la réaction de la benzine sur le toluène peut se faire de deux façons et engendrer ainsi deux espèces de carbure isomère.

En effet, le toluène est un carbure complexe dérivé de la benzine et du formène; il peut se représenter par la formule

$$C^{12}H^4\,C^2H^4 = C^{14}H^8.$$

Si la benzine se substitue à l'hydrogène du groupe forménique, on aura un premier carbure qui est le diphénylméthane

$$C^{12}H^4\,C^2H^2\,[C^{12}H^6] = C^{26}H^{12}.$$

Si la benzine, au contraire, prend la place de l'hydrogène du groupe phénylique, on obtiendra un second carbure isomère du premier, le phényltoluène

$$C^{12}H^4\,[C^{12}H^4, C^2H^4] = C^{26}H^{12}.$$

Cette opération se faisant en traitant par le sodium un mélange de benzine bromée et de toluène bromé, on conçoit facilement que l'on aura deux phényltoluènes différents, suivant que l'on aura employé l'un ou l'autre des bromotoluènes. J'ai aussi examiné de la même manière le carbure $C^{26}H^{12}$ dérivé par réduction de la benzophénone; mais, ce dernier ayant été reconnu identique au diphénylméthane, sauf quelques différences relatives à l'action de la chaleur, je ne m'y arrêterai pas.

Diphénylméthane. — Ce carbure, chauffé entre 500 et 600 degrés pendant cinq minutes, dans des tubes clos et vides, suivant une méthode que j'exposerai en détail dans la seconde Partie de ce Mémoire, donne un produit composé de deux parties, une partie liquide et une partie solide.

Le produit solide est de l'anthracène $C^{28}H^{10}$, très-facilement purifiable et sur lequel j'ai vérifié tous les caractères de ce carbure.

La partie liquide, soumise à une série de distillations fractionnées, s'est séparée en benzine $C^{12}H^{6}$ et en toluène $C^{14}H^{8}$; ce dernier étant en quantité beaucoup plus faible, je me suis assuré de leur identité par la transformation de la benzine en aniline, qui donne une réaction colorée, et par l'oxydation du toluène, qui a fourni de l'acide benzoïque.

L'équation

$$2\,C^{26}H^{12} = C^{28}H^{10} + 2\,C^{12}H^{6} + H^{2}$$

représente la réaction principale qui donne naissance à l'anthracène; il se produit simultanément une réaction secondaire dans laquelle l'hydrogène libre, réagissant sur le diphénylméthane inattaqué, le détruit en reproduisant les carbures générateurs

$$C^{26}H^{12} + H^{2} = C^{12}H^{6} + C^{14}H^{8}.$$

En outre, il reste toujours une certaine quantité de diphénylméthane inaltéré : je n'ai pas réussi à isoler de fluorène des produits de cette réaction.

Phényltoluène. — J'ai préparé ce nouveau carbure en décomposant par le sodium un mélange de benzine bromée et de toluène bromé liquide, de façon à n'obtenir que le phényltoluène dérivé du bromotoluène liquide.

La réaction exige un temps assez long et une douce chaleur; lorsqu'elle est terminée par une première rectification, on débarrasse le produit de la benzine et du to-

luène régénéré et l'on soumet le liquide huileux qui reste dans la cornue après 240 degrés à l'action prolongée d'un mélange réfrigérant de sel et de glace. On sépare ainsi une certaine quantité de diphényle qui a pris naissance simultanément.

Enfin, par une série de fractionnements, on arrive à isoler un carbure liquide bouillant entre 255 et 260 degrés qui, rectifié à plusieurs reprises sur le sodium, présente la composition du phényltoluène :

Matière employée	0,268
Acide carbonique	0,916
Eau	0,175

Ce qui correspond, en centièmes, à :

		$C^{26}H^{12}$.
C	93,0	92,8
H	7,2	7,2

Le phényltoluène dérivé du bromotoluène liquide est un carbure huileux, incolore, d'une odeur aromatique agréable analogue à celle du diphényle : chauffé entre 500 et 600 degrés dans un tube clos et vide d'air jusqu'à ce qu'on observe un léger dépôt de charbon, il régénère de la benzine et du toluène; mais le produit de déshydrogénation complémentaire est un carbure épais bouillant vers 300 degrés, dont je n'ai pas fait l'étude.

Dans cette réaction, il ne se produit ni fluorène ni carbure cristallisé.

Malgré ces résultats négatifs, il ne me paraît pas douteux que le fluorène ne puisse être produit artificiellement par la réaction de la benzine et du toluène, en variant les conditions d'expérience.

En outre, eu égard aux relations bien établies de ce carbure avec le phénanthrène, il me semble très-probable que le fluorène existe dans le goudron de houille comme

produit de destruction du phénanthrène en vertu d'une réaction analogue à celle qui donne naissance à la benzine lorsqu'on soumet à l'action de la chaleur l'un quelconque de ses homologues supérieurs.

Il suffirait pour cela que le phénanthrène, au moment de sa formation, fixât H^2 et se changeât en hydrure $C^{28}H^{12}$; cet hydrure, qui serait l'homologue supérieur du fluorène, subissant l'action de la chaleur, se détruirait suivant l'équation

$$\underbrace{2\,C^{28}H^{12}}_{\text{Hydrure de phénanthrène.}} = \underbrace{2\,C^{26}H^{10}}_{\text{Fluorène.}} + \underbrace{C^4H^2 + H^2}_{\text{Acétylène.}}.$$

La difficulté de se procurer l'hydrure de phénanthrène $C^{28}H^{12}$ m'a seule empêché de vérifier cette hypothèse.

SECONDE PARTIE.

Cette seconde Partie est consacrée à l'étude de l'action de la chaleur sur les carbures $C^{28}H^{14}$ dérivés de la double molécule de toluène avec élimination d'hydrogène.

Elle comprend les divisions suivantes :

I. Action de la chaleur sur le dibenzyle, le stilbène et le tolane.

II. Action de la chaleur sur les ditolyles.

III. Action de la chaleur sur le benzyltoluène et le phénylxylène.

IV. Recherches sur le phénanthrène.

On connaît actuellement trois carbures de la formule $C^{28}H^{10}$: ce sont l'anthracène, le phénanthrène et le tolane. Ils peuvent être produits tous les trois par la réunion de 2 molécules de tolane avec élimination d'hydrogène, ainsi que le montre l'équation ci-dessous :

$$2\,C^{14}H^6 = C^{28}H^{10} + 3\,H^2;$$

mais le toluène est lui-même un carbure complexe dérivé du formène et de la benzine

$$C^{12}H^{6} + C^{2}H^{4} = C^{12}H^{4}C^{2}H^{4} + H^{2}.$$

On conçoit dès lors que l'isomérie des trois carbures précédents puisse s'expliquer par l'arrangement relatif des 4 molécules des carbures qui concourent à former chacun d'eux.

Les relations qui existent entre les carbures $C^{28}H^{10}$ et le toluène étant trop éloignées pour être saisies facilement, il m'a paru utile d'étudier leur mode de formation par l'action de la chaleur sur les carbures $C^{28}H^{14}$.

Ces derniers, comme les carbures $C^{28}H^{10}$, dérivant de la double molécule de toluène avec élimination de H^{2}

$$2\,C^{14}H^{8} = C^{28}H^{14} + H^{2},$$

possèdent la même condensation en carbone et $2\,H^{2}$ en plus, ce qui permet de les envisager comme leurs hydrures.

Tels sont le dibenzyle, les ditolyles et le benzyltoluène. Ces carbures métamères réalisent les arrangements suivants, qui représentent les trois groupes de carbures que l'on peut former par la réunion de 2 molécules de toluène.

1° Les deux molécules de toluène peuvent être réunies par les groupes forméniques

$$C^{12}H^{4}\,C^{2}H^{2},\,[C^{2}H^{2}\,C^{12}H^{6}] = C^{28}H^{14}.$$

C'est le dibenzyle que l'on obtient par l'action du sodium sur l'éther benzylchlorhydrique. Le stilbène et le tolane, obtenus par déshydrogénation ménagée du dibenzyle, conservent la même structure intérieure que lui.

2° Elles peuvent être soudées ensemble par l'intermédiaire des groupes benzéniques

$$C^{2}H^{2},\,C^{12}H^{4}\,[C^{12}H^{4},\,C^{2}H^{4}] = C^{28}H^{14};$$

on a alors le ditolyle, que l'on prépare en faisant réagir le sodium sur le toluène bromé à froid.

3° Enfin les deux molécules de toluène peuvent se réunir l'une à l'autre au moyen d'un seul groupe forménique

$$C^2H^2, C^{12}H^4 [C^2H^2, C^{12}H^6] = C^{28}H^{14},$$

ce qui donne le benzyltoluène obtenu par la réaction de l'éther benzylchlorhydrique sur le toluène en présence de la poudre de zinc. Tel est l'ensemble des carbures sur lesquels j'ai examiné l'action de la chaleur dans des conditions spéciales que je vais définir.

Dans un tube de verre infusible, fermé par un bout et d'une capacité d'environ 60 centimètres cubes, on introduit 2 ou 3 grammes du carbure mis en expérience, on étire à la lampe l'autre extrémité du tube en ménageant un petit renflement pour chausser le caoutchouc de la machine pneumatique, on fait le vide aussi complétement que possible, et l'on ferme par un trait de chalumeau.

Il ne faut pas négliger cette précaution; car, outre qu'elle a pour effet de diminuer la pression que le tube supporte, elle prévient aussi les explosions qui ne manqueraient pas de se produire par suite de l'inflammation du mélange détonant formé par l'air du tube.

Il ne faut pas non plus remplir le tube d'hydrogène, car on sait que, sous l'action d'une forte chaleur, ce corps entre en réaction pour son propre compte, ce qui peut changer notablement les conditions de l'expérience.

Toutes choses ayant été faites comme il vient d'être dit plus haut, le tube est entouré d'une toile métallique et maintenu au rouge sombre pendant un temps qui varie, avec la nature du composé sur lequel on opère, de six à dix minutes.

Il est bon de prendre quelques précautions lorsqu'on commence à chauffer, pour ne pas casser le tube, qui doit toujours conserver une certaine épaisseur, afin de pouvoir résister aux pressions qui se développent pendant l'opération.

Ces chauffages s'exécutent sur une grille à analyse. Le système de grille imaginé par M. Berthelot est très-favorable à ces sortes d'opérations, car il permet d'élever la température d'une façon très-régulière et de la maintenir à peu près fixe pendant un temps illimité.

Dans ces circonstances, la réaction de la chaleur sur le carbure d'hydrogène est moins complexe que celle qu'elle exerce sur ces mêmes corps, lorsqu'on les dirige à travers un tube chauffé au rouge, attendu que la température ne dépasse guère 540 à 560 degrés, d'après les mesures que j'ai faites à plusieurs reprises. Les transformations ont lieu, dans la plupart des cas, sans production de carbone libre et par une suite de dédoublements réguliers; en outre, on obtient ainsi les résultats ultimes d'une action prolongée et limitée par l'action inverse, au lieu du produit de destruction profonde d'une action de courte durée à plus haute température.

Ce mode opératoire, d'une exécution facile, donne des résultats très-nets et présente l'avantage de pouvoir recueillir exactement tous les produits de la réaction.

Quand on a pris toutes les précautions indiquées plus haut, il n'y a aucun danger à craindre; d'ailleurs, s'il se produit une explosion, la toile métallique qui entoure le tube et l'enveloppe de tôle de la grille protége complétement l'opérateur contre toute espèce d'accidents.

CHAPITRE PREMIER.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE DIBENZYLE, LE STILBÈNE ET LE TOLANE.

Le dibenzyle $C^{28}H^{14}$, le stilbène $C^{28}H^{12}$ et le tolane $C^{28}H^{10}$ ont entre eux des relations très-étroites : c'est ce qui m'a déterminé à réunir dans le même Chapitre l'étude de ces trois carbures.

Dibenzyle $C^{28}H^{14}$. — Le dibenzyle est un carbure très-bien cristallisé que l'on obtient facilement par la réaction du sodium sur l'éther benzylchlorhydrique. Il peut être représenté par la formule

$$C^{12}H^{4}\,C^{2}H^{2}\,[C^{2}H^{2}\,C^{12}H^{6}] = C^{28}H^{14}.$$

Il appartient, par conséquent, au premier groupe des carbures que j'ai mentionné précédemment.

Pour soumettre le dibenzyle à l'action de la chaleur, on suit exactement la méthode que j'ai indiquée plus haut.

Il est bon d'opérer sur trente ou quarante tubes ainsi préparés pour obtenir une quantité de produits suffisante pour les recherches qui devront suivre. Sous l'influence de la chaleur, le contenu des tubes, primitivement solide et blanc, se transforme en un liquide brun. A l'ouverture des tubes on constate qu'il n'y a pas de pression, et l'examen des gaz m'a montré qu'ils étaient constitués en grande partie par de l'hydrogène mêlé avec une trace de vapeurs hydrocarbonées solubles dans l'alcool.

Les liquides, extraits des tubes à l'aide d'une pipette, sont réunis dans une cornue et distillés. Par deux séries de distillations fractionnées, je suis arrivé à isoler les produits suivants :

1° Un carbure liquide incolore très-mobile, qui est du toluène, que j'ai caractérisé par son point d'ébullition situé vers 110 degrés, et par sa transformation en acide benzoïque au moyen d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique ;

2° Un carbure cristallisé bouillant aux environs de 290 degrés : c'est du stilbène $C^{28}H^{12}$, que j'ai caractérisé par son point de fusion situé à 119 degrés, sa transformation en un bromure cristallisé $C^{28}H^{12}Br^{2}$, et surtout par l'examen de la combinaison en lamelles rhomboïdales orangées qu'il donne avec le réactif anthracénonitré.

La réaction est très-nette et, sauf une petite quantité de

dibenzyle échappée à la réaction, il ne se forme que du stilbène et du toluène

$$C^{28}H^{14} = C^{28}H^{12} + H^2,$$
$$C^{28}H^{14} + H^2 = 2C^{14}H^8.$$

La déshydrogénation porte sur un des groupes forméniques du dibenzyle pour donner du stilbène $C^{28}H^{12}$, et l'hydrogène mis en liberté, réagissant sur une autre molécule de dibenzyle, le dédouble en son générateur, le toluène. Les deux équations ci-dessus, qui représentent les deux phases de la réaction, peuvent être réunies en une seule exprimant la réaction totale :

$$2\,C^{28}H^{14} = C^{28}H^{12} + 2\,C^{14}H^8.$$

Stilbène $C^{28}H^{12}$. — Le stilbène, à son tour, soumis à l'action de la chaleur, dans les mêmes conditions que le dibenzyle, donne lieu à une réaction également très-nette. On retrouve dans les tubes une masse cristalline semi-fluide, qui, soumise à la distillation, donne :

1° Du toluène $C^{14}H^8$, bouillant vers 110 degrés et transformable en acide benzoïque par l'acide chromique.

2° On recueille, de 330 à 340 degrés, un carbure solide qui, purifié par cristallisation dans l'alcool, se présente sous forme de lamelles blanches avec une légère fluorescence bleue : c'est du phénanthrène $C^{28}H^{10}$, sur lequel j'ai vérifié les principaux caractères, picrate en aiguilles rouges fusibles à 144 degrés, bromure $C^{28}H^{10}Br^2$ très-instable qui se détruit spontanément pour donner du phénanthrène monobromé $C^{28}H^9Br$ en aiguilles jaunes, fusibles à 63 degrés; enfin, avec le réactif anthracénonitré, il donne une combinaison en lamelles rhomboïdales jaune clair, identique à celle que l'on observe avec le phénanthrène du goudron de houille.

Ici, comme précédemment, la réaction a lieu en deux

temps : la déshydrogénation du stilbène $C^{28}H^{12}$ donne du phénanthrène $C^{28}H^{10}$ et l'hydrogène produit réagit sur le stilbène en excès pour donner du toluène $C^{14}H^{8}$.

L'équation

$$3\,C^{28}H^{12} = 2\,C^{28}H^{10} + 2\,C^{14}H^{8}.$$

rend compte de cette double réaction.

Ce résultat présente un certain intérêt et met en lumière le mécanisme de l'action déshydrogénante de la chaleur. En effet, le stilbène et le toluène, dérivés du dibenzyle par voie humide et à basse température, doivent conserver avec lui des relations de constitution très-étroites, comme le montrent les formules suivantes :

Dibenzyle	$C^{12}H^{4}C^{2}H^{2}\left[C^{2}H^{2}C^{12}H^{6}\right] = C^{28}H^{14}$
Stilbène.......	$C^{12}H^{4}C^{2}\left[C^{2}H^{2}C^{12}H^{6}\right] = C^{28}H^{12}$
Tolane........	$C^{12}H^{4}C^{2}\left[C^{2}C^{12}H^{6}\right] = C^{28}H^{10}$

Au lieu de tolane, que l'on aurait pu s'attendre à trouver comme produit de déshydrogénation du stilbène, on obtient un carbure isomère, le phénanthrène, et, d'après ce que l'on connaît de la constitution de ce dernier, on voit que l'action déshydrogénante de la chaleur sur le stilbène, au lieu de s'exercer sur les groupes forméniques, ce qui aurait donné du tolane, se porte sur les groupes phényliques pour donner naissance au phénanthrène

$$\underbrace{C^{12}H^{4}, C^{2}H^{2}\left[C^{2}, C^{12}H^{6}\right]}_{\text{Stilbène.}} = \underbrace{C^{2}C^{12}H^{4}\left[C^{12}H^{4}, C^{2}H^{2}\right]}_{\text{Phénanthrène.}} + H^{2}.$$

Tolane $C^{28}H^{10}$. — Pour terminer l'étude de ce groupe de carbures, j'ai aussi examiné de la même manière le tolane, qui est le dernier carbure que l'on puisse obtenir par déshydrogénation ménagée du dibenzyle.

La réaction de la chaleur sur le tolane n'est pas très-

nette; à l'ouverture des tubes, on trouve du charbon en masses volumineuses imprégné d'un carbure fusible au-dessous de 100 degrés, et possédant une forte odeur de diphényle; il se forme, en outre, une petite quantité de benzine sur laquelle j'ai vérifié la transformation en nitrobenzine et en aniline. Dans ces conditions, le tolane se détruit complétement, et c'est probablement en raison de son peu de stabilité qu'on ne l'a pas, jusqu'à présent, rencontré dans le goudron de houille. Quoi qu'il en soit, je n'ai pu isoler la moindre trace de phénanthrène des produits de cette réaction; la transformation directe du tolane en phénanthrène, sous l'influence de la chaleur, n'a pas lieu. Je l'ai réalisée par un moyen détourné; en effet, le tolane chauffé à 180 degrés en tube scellé avec de l'acide iodhydrique et du phosphore rouge fixe de l'hydrogène et régénère ainsi du stilbène, et même du dibenzyle si l'on prolonge la réaction. Le stilbène ainsi formé au moyen du tolane fournit du phénanthrène sous l'influence de la chaleur. J'ai vérifié d'ailleurs que, par hydrogénation, le phénanthrène ne donne pas de stilbène.

Ces résultats montrent clairement que ce dernier est un hydrure de tolane et que, par l'action de la chaleur, le phénanthrène prend naissance aux dépens du stilbène, en vertu d'une sorte de mouvement intramoléculaire dont le résultat est la réunion directe des restes benzéniques inclus dans la molécule.

Ce fait n'est pas isolé; M. Berthelot a constaté un phénomène du même genre, il y a quelques années : c'est la transformation de l'éthylbenzine en diméthylbenzine, sous l'influence d'une haute température.

Avant de terminer ce Chapitre, et ce qui est relatif au stilbène, je signalerai un nouveau dérivé sulfuré de ce carbure, qui prend naissance en même temps que lui dans la distillation sèche du sulfure de benzyle, et que j'appellerai *sulfostilbène*.

Il a pour formule

$$C^{28}H^{12}S^{2},$$

ainsi que le montrent les analyses suivantes :

I.	Matière employée	0,272
	Acide carbonique	0,785
	Eau	0,141
	Matière employée	0,209
	Sulfate de baryte	0,224
II.	Matière employée	0,212
	Acide carbonique	0,616
	Eau	0,112
	Matière employée	0,307
	Sulfate de baryte	0,333

Ce qui fait, en centièmes :

			$C^{28}H^{12}S^{2}$.
C	78,6	79,2	79,3
H	5,7	5,8	5,7
S	14,7	14,8	15,0

Le sulfostilbène se présente sous forme de lamelles légères d'un blanc éclatant, aisément sublimables et fusibles entre 168 et 169 degrés. Avec le réactif anthracénonitré, il donne des lamelles rhomboïdales jaune clair; il se combine également à l'acide picrique, avec lequel il fournit une combinaison en fines aiguilles rouges très-instables. Par oxydation, il donne de l'aldéhyde benzylique.

Ce corps ne se rattachant à mon sujet que d'une façon très-indirecte, je ne m'y arrêterai pas. Je me borne simplement à signaler sa formation en passant.

CHAPITRE II.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES DITOLYLES. PHOSÈNE.

Les ditolyles solides et liquides s'obtiennent par la réaction du sodium sur le toluène bromé préparé à froid.

On peut les représenter par la formule

$$C^2H^2, C^{12}H^4[C^{12}H^4, C^2H^4] = C^{28}H^{14}.$$

Dans les diverses préparations que j'ai faites de ces corps, j'ai remarqué que l'on obtenait, par l'action du sodium sur le bromotoluène solide, outre le ditolyle solide, une notable proportion d'un ditolyle liquide qui se comporte, sous l'influence de la chaleur, tout autrement que son isomère dérivé du bromotoluène liquide, et qui, par conséquent, me paraît devoir constituer un troisième ditolyle; je le désignerai sous le nom de *ditolyle liquide* β, parce qu'il provient du toluène bromé solide ou bromotoluène β.

D'ailleurs, l'existence de trois ditolyles isomères peut s'expliquer très-facilement; mais je me bornerai à donner les résultats que j'ai obtenus, sans entrer dans la discussion de cette isomérie.

Ditolyle solide. — Ce carbure, complétement débarrassé des parties liquides par plusieurs cristallisations, a été introduit dans les tubes et chauffé entre 500 et 600 degrés; l'action de la chaleur sur le carbure est presque nulle.

Chauffé pendant un temps plus long, il finit par se détruire, en dégageant de l'hydrogène et en donnant des matières polymériques et charbonneuses dont j'ai abandonné l'étude, après avoir constaté qu'il ne s'était produit ni anthracène, ni phénanthrène.

Ditolyle liquide β. — Comme je l'ai dit plus haut, ce

carbure s'obtient en même temps que le ditolyle solide, par l'action du sodium sur le toluène bromé solide. Ce corps, convenablement séparé du ditolyle solide qui l'accompagne, par un séjour prolongé dans un mélange réfrigérant, et placé dans les mêmes conditions de température que son isomère solide, se comporte comme lui, c'est-à-dire qu'il résiste d'abord et finit ensuite par se détruire, en donnant de l'hydrogène et des carbures plus condensés et visqueux ne renfermant pas traces ni d'anthracène, ni de phénanthrène.

Ditolyle liquide α. — Je désigne sous ce nom le ditolyle liquide anciennement connu et dérivé du toluène bromé liquide ou bromotoluène α.

Avec ce carbure, les choses se passent tout autrement; il possède une stabilité beaucoup moindre. En effet, introduit dans des tubes clos et chauffé cinq minutes entre 500 et 600 degrés, il se dédouble suivant l'équation

$$2C^{28}H^{14} = C^{28}H^{10} + 2C^{14}H^{8} + H^{2}.$$

On retrouve dans les tubes où s'est faite l'expérience un liquide brun contenant une substance solide et cristallisée. Cette matière, extraite des tubes et soumise à la distillation fractionnée, m'a donné :

1° Une proportion appréciable de toluène bouillant à 110 degrés et que j'ai caractérisée par sa transformation en acide benzoïque.

2° Vers 285 degrés, il passe une certaine quantité d'un carbure huileux qui est du ditolyle échappé à la réaction.

3° Enfin, de 320 à 360 degrés, on recueille une substance cristallisée jaunâtre, qui est un mélange d'anthracène et de phénanthrène, séparables par des cristallisations répétées dans l'alcool alsolu.

Sur l'anthracène, j'ai vérifié les caractères suivants : point de fusion situé à 210 degrés; solubilité, formation de l'anthraquinone fusible à 275 degrés, et enfin la com-

binaison en lamelles rhombiques rose violacé qu'il donne avec le réactif anthracénonitré.

J'ai caractérisé le phénanthrène formé simultanément par son point de fusion situé vers 100 degrés, la formation du picrate en aiguilles rouges fusibles à 144 degrés et la combinaison en lamelles rhomboïdales jaune pâle avec le réactif de Fritzsche.

Dans cette réaction, le produit principal est l'anthracène, le phénanthrène ne s'y trouvant qu'en quantité beaucoup moindre.

Phosène. — En étudiant le mélange de carbures solides que l'on obtient par l'action de la chaleur sur le ditolyle liquide α, j'ai fait quelques observations qui ne sont pas sans intérêt pour l'analyse et la reconnaissance des carbures pyrogénés.

En effet, ce mélange, traité par le réactif de Fritzsche, donne abondamment les lamelles rhomboïdales brunes signalées par ce savant comme caractéristiques d'un carbure isomère de l'anthracène, le phosène.

Mais lorsque, par des cristallisations répétées, on est arrivé à séparer complétement l'anthracène du phénanthrène, on n'observe plus ni avec l'un ni avec l'autre, pris isolément, ces lamelles, chacun des deux carbures fournissant un composé distinct, savoir des lamelles rose violacé avec l'anthracène, et des lamelles jaune clair avec le phénanthrène.

J'ai donc pensé que les lamelles brunes observées avec le mélange étaient une combinaison double d'anthracène et de phénanthrène avec le réactif. Je m'en suis assuré en faisant un mélange d'anthracène et de phénanthrène purs d'une autre provenance, et en constatant avec ce mélange la production de ces mêmes lamelles brunes par l'addition du réactif.

Pour pousser plus loin la vérification, j'ai, par des cristallisations répétées du mélange fournissant la combinaison

brune, séparé de nouveau celui-ci en ses composants, anthracène et phénanthrène, donnant chacun sa combinaison spéciale.

Il suit de là que le phosène de M. Fritzsche est un mélange de phénanthrène et d'anthracène, et que la formation des lamelles brunes peut être employée pour indiquer un mélange de ces deux carbures.

CHAPITRE III.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE BENZYLTOLUÈNE ET LE PHÉNYLXYLÈNE.

Pour compléter cette étude, j'ai aussi examiné l'action de la chaleur sur le benzyltoluène et sur un nouveau carbure que j'ai préparé, le phénylxylène.

Par l'arrangement des groupes hydrocarbonés qui concourent à le former, le benzyltoluène se rattache au troisième groupe de carbures $C^{28}H^{14}$, dérivant de la double molécule de toluène.

Il existe deux benzyltoluènes isomériques, qui prennent naissance simultanément dans l'action de l'éther benzylchlorhydrique sur le toluène en présence de la poudre de zinc. N'ayant aucun moyen de les séparer, j'ai dû opérer sur leur mélange.

Ces deux carbures peuvent se représenter par la formule

$$C^2H^2, C^{12}H^4[C^2H^2, C^{12}H^6] = C^{28}H^{14}.$$

Outre les carbures $C^{28}H^{14}$, qui peuvent être fournis par la réunion de 2 molécules de toluène, il existe toute une série de carbures isomères provenant de l'association d'une molécule de benzine avec une molécule de xylène

$$C^{16}H^{10} + C^{12}H^6 = C^{28}H^{14} + H^2;$$

et, comme il y a plusieurs xylènes isomériques, il en ré-

sulte que chacun d'eux donnera un carbure $C^{28}H^{14}$ particulier.

Je me suis borné à étudier l'action de la chaleur sur celui d'entre eux que l'on obtient en partant du xylène du goudron de houille.

Benzyltoluène. — Le benzyltoluène est un carbure liquide incolore, bouillant à 277 degrés, c'est-à-dire quelques degrés plus bas que son isomère, le ditolyle.

Introduit dans des tubes et chauffé suivant la méthode que j'ai décrite en commençant, il donne lieu à une réaction très-nette. La transformation s'effectue dans un temps très-court et sans dépôt de charbon; le contenu des tubes, primitivement liquide, se trouve changé, après l'opération, en une masse cristalline blanc jaunâtre, baignée par une petite quantité de carbures liquides.

A l'ouverture des tubes, on constate une pression très-faible, et les gaz qu'ils contiennent sont surtout constitués par de l'hydrogène. Les contenus de chaque tube, réunis dans une cornue et soumis à la distillation fractionnée, ont donné les corps suivants :

1° Du toluène bouillant vers 110 degrés;

2° Un carbure liquide huileux bouillant vers 280 degrés, qui est du benzyltoluène inaltéré, et que l'action de la chaleur a rendu très-riche en sa seconde modification isomérique, laquelle n'est pas attaquée dans ces conditions;

3° Enfin, à partir de 310 degrés, ce qui passe à la distillation se prend en une masse blanche et molle; cette matière, convenablement égouttée sur des doubles de papier buvard, est dissoute dans l'alcool bouillant, qui ne tarde pas à la laisser déposer, sous forme de lamelles blanches fluorescentes, possédant toutes les propriétés et toutes les réactions de l'anthracène.

En outre, lorsqu'on l'examine au microscope avec le réactif anthracénonitré, on aperçoit un mélange de la-

melles rose violacé et de lamelles brunes, ce qui indique la présence d'une petite quantité de phénanthrène; la proportion en est d'ailleurs assez faible, car je n'ai pas réussi à l'isoler d'une façon satisfaisante.

Phénylxylène. — J'ai préparé ce nouveau carbure par la méthode de M. Zincke, c'est-à-dire par la réaction de l'éther tolylchlorhydrique sur la benzine, en présence de la poudre de zinc.

L'éther tolylchlorhydrique qui m'a servi à cette opération a été obtenu par l'action du chlore sur les vapeurs de xylène, il bouillait de 192 à 196 degrés; mélangé avec 3 fois son volume de benzine cristallisable et chauffé en présence de la poudre de zinc, il donne lieu à une réaction très-vive accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique abondant.

On continue à chauffer jusqu'à ce que ce dégagement ait cessé; alors, par une première rectification, on chasse la benzine en excès, et l'on recueille ce qui passe entre 220 et 320 degrés. Ce produit, soumis à un grand nombre de fractionnements, donne un liquide bouillant de 270 à 280 degrés. Celui-ci, par une longue ébullition sur le sodium et un nouveau fractionnement, fournit un carbure possédant la composition exprimée par la formule $C^{28}H^{14}$:

I.	Matière employée........	0,259
	Acide carbonique........	0,8725
	Eau........................	0,1855
II.	Matière employée........	0,258
	Acide carbonique........	0,8715
	Eau........................	0,187

Ce qui fait, en centièmes :

	I.	II.	$C^{82}H^{14}$.
C........	91,85	92,1	92,3
H........	7,9	8,0	7,7

Le phénylxylène est un carbure liquide incolore bouillant régulièrement de 283 à 286 degrés (température corrigée); sa densité à zéro est égale à 1,01; il est doué d'une odeur douce, aromatique et légèrement alliacée. En outre, lorsqu'il est parfaitement pur, il présente une fluorescence bleue analogue à celle des dissolutions de sulfate de quinine, mais plus faible.

D'après les essais auxquels je me suis livré sur le xylène qui m'a servi pour cette préparation, je pense que le phénylxylène que j'ai obtenu est un dérivé phénylique du méthyltoluène.

Ce qui me porte à le croire, c'est que le carbure sur lequel j'ai opéré se transforme en bromure de tollylène sous l'influence des vapeurs de brome à chaud; et l'on a reconnu que le bromure de tollylène $C^{16}H^8Br^2$, fusible à 145-146 degrés, était un dérivé du méthyltoluène.

Dans le phénylxylène, la disposition des groupes benzéniques, par rapport aux groupes forméniques, est analogue à celle qui caractérise le benzyltoluène, dont il est l'isomère.

$$\underbrace{C^2H^2, C^{12}H^4, C^2H^4}_{\text{Xylène.}} + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}} = \underbrace{(C^2H^2, C^{12}H^4, C^2H^2)(C^{12}H^6)}_{\text{Phénylxylène.}} + H^2.$$

$$\underbrace{C^{12}H^4C^2H^4}_{\text{Toluène.}} + \underbrace{C^{12}H^4C^2H^4}_{\text{Toluène.}} = \underbrace{(C^{12}H^4C^2H^2)(C^{12}H^4C^2H^4)}_{\text{Benzyltoluène.}} + H^2.$$

Introduit dans des tubes et chauffé entre 500 et 600 degrés, il se transforme très-nettement, sans dépôt de charbon.

Après l'opération, on retrouve le contenu des tubes solidifié en une masse blanc jaunâtre; il y a une faible pression; les gaz sont composés d'hydrogène presque pur.

Le produit, extrait des tubes et soumis à la distillation fractionnée, m'a fourni :

1° Un mélange de xylène et de benzine, que j'ai séparé par deux séries de distillations fractionnées.

J'ai caractérisé la benzine comme à l'ordinaire, par sa transformation en nitrobenzine et en aniline.

J'ai obtenu avec le xylène, par oxydation chromique, de l'acide téréphtalique, reconnaissable à son insolubilité presque absolue dans toute espèce de dissolvants, sauf les dissolutions alcalines.

2° De 280 à 290 degrés, une faible proportion de phénylxylène échappé à la réaction.

3° Au-dessus de 300 degrés, on recueille un produit solide presque blanc, constitué par de l'anthracène, qui, comme celui qui provient de la déshydrogénation du benzyltoluène, présente, avec le réactif anthracénonitré, les lamelles brunes caractéristiques d'un mélange d'anthracène et de phénanthrène.

Comme on le voit, la réaction de la chaleur sur le phénylxylène est, sauf les produits complémentaires, c'est-à-dire la benzine et le xylène, entièrement semblable à celle du benzyltoluène. Elle est exprimée par l'équation suivante :

$$2\,C^{28}H^{14} = C^{28}H^{10} + C^{16}H^{10} + C^{12}H^{6} + H^{2}.$$

Le résultat de cette expérience me fait supposer que, dans les réactions pyrogénées, l'anthracène peut être engendré non-seulement par la déshydrogénation progressive de la double molécule de toluène, mais encore par la réaction de la benzine sur le xylène.

Avant de terminer ce qui concerne l'action de la chaleur sur les carbures $C^{28}H^{14}$, je rapporterai ici quelques expériences que j'ai faites sur les huiles de goudron de houille, dans le but de me rendre compte de leur nature et de leur constitution.

J'ai opéré avec les portions des huiles lourdes volatiles entre 245 et 250 degrés. J'ai obtenu ce produit à la suite d'un grand nombre de distillations fractionnées, accompagnées de précipitations méthodiques par l'acide pi-

crique, afin de le priver des carbures solides qu'il pouvait contenir.

Je commencerai tout d'abord par dire que ces huiles, ainsi purifiées, contiennent une proportion assez notable de carbures saturés à points d'ébullition élevés, lesquels proviennent de l'hydrogénation totale des carbures pyrogénés qui les accompagnent. Les autres carbures liquides qui sont mélangés à ces pétroles se comportent comme les hydrures des carbures pyrogénés analogues aux carbures $C^{28}H^{14}$ que j'ai étudiés.

C'est ainsi que les huiles de houille volatiles entre 245 et 250 degrés, introduites dans des tubes et chauffées entre 500 et 600 degrés, m'ont donné :

1° De l'acénaphtène provenant de la destruction des hydrures de ce carbure formés sous l'influence de la chaleur;

2° Une petite quantité de benzine et de naphtaline produites par le dédoublement de l'hydrure d'acénaphtène en ses générateurs, acétylène et naphtaline,

$$C^{24}H^{12} = C^{20}H^{8} + C^{4}H^{2} + H^{2};$$

seulement on ne retrouve pas l'acétylène en nature, attendu que, sous l'action de la chaleur, il se transforme en benzine au fur et à mesure de sa production.

Cette expérience montre que la plupart des hydrures des carbures pyrogènes existent dans les huiles de houille, et que leur déshydrogénation par la chaleur est toujours accompagnée d'un phénomène de dédoublement absolument semblable à celui que l'on observe avec les carbures $C^{28}H^{14}$.

CHAPITRE IV.

RECHERCHES SUR LE PHÉNANTHRÈNE.

Ayant eu plusieurs fois l'occasion, dans le cours de ce travail, de m'occuper du phénanthrène, j'ai réuni dans ce Chapitre les recherches que j'ai faites sur ce carbure.

Synthèse du phénanthrène. — L'étude des dérivés du phénanthrène et de leurs réactions m'a conduit à penser que ce carbure pouvait être considéré comme du diphényle $C^{24}H^{10}$, dans lequel H^2 est substitué par l'acétylène C^4H^2. Pour vérifier cette prévision théorique, j'ai fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge un mélange de vapeurs de diphényle et d'éthylène.

Comme on le sait, dans ces conditions, l'éthylène se comporte comme une source d'acétylène naissant, de sorte qu'en réalité la réaction se passe entre le diphényle et l'acétylène.

Cette opération s'exécute à la manière ordinaire, c'est-à-dire que les vapeurs de diphényle, chauffé à l'ébullition dans une cornue, sont entraînées dans le tube de porcelaine incandescent par un courant d'éthylène. Les produits de cette réaction, condensés dans une allonge et un flacon soumis à la distillation fractionnée, ont donné les corps suivants :

1° De la benzine bouillant vers 80-82 degrés, provenant soit du dédoublement du diphényle, soit de la condensation de l'acétylène.

2° Du styrolène et de la naphtaline produits par la condensation progressive de l'acétylène.

On retrouve, en outre, une certaine quantité de diphényle inaltéré.

3° Enfin, de 330 à 360 degrés, on recueille un carbure solide et cristallisé, qui est un mélange d'anthracène et de phénanthrène, ce dernier constituant le produit principal de la réaction.

J'ai vérifié sur le phénanthrène ainsi produit les caractères suivants : 1° formation du picrate fusible vers 144 degrés; 2° formation de la phénanthraquinone par oxydation; 3° production du bromure d'addition $C^{28}H^{10}Br^2$ et du phénanthrène bromé $C^{28}H^9Br$ fusible à 63 degrés.

L'équation suivante :

$$C^{24}H^8(H^2) + C^4H^2 = C^{24}H^8(C^4H^2) + H^2$$

rend compte de la réaction en vertu de laquelle le phénanthrène prend naissance; il y a déplacement de l'hydrogène du diphényle par l'acétylène.

Hydrure de phénanthrène. — Voulant étudier l'action de la chaleur sur l'hydrure de phénanthrène $C^{28}H^{14}$, signalé récemment par M. Graebe, j'ai reproduit dans des conditions absolument identiques les expériences d'hydrogénation décrites par cet habile chimiste.

Lorsqu'on fait la réaction entre 210 et 240 degrés, le carbure n'est pas attaqué, au moins sensiblement; mais, si l'on opère vers 260 degrés, on observe la formation d'un produit liquide. Ce produit recueilli est lavé pour le priver d'acide iodhydrique, et bouilli avec du sodium jusqu'à ce que ce dernier ne soit plus attaqué; il passe à la distillation entre 260 et 270 degrés : au-dessus de cette limite on ne recueille plus que des carbures solides; sous l'action du froid le produit 260-270 degrés se sépare en deux portions, une portion liquide et une portion solide, que l'on rejette et qui paraît être du phénanthrène inaltéré.

La portion liquide traitée à froid par l'acide nitrique fumant est attaquée partiellement en donnant des dérivés nitrés solides, et il reste une huile incolore inattaquable par le réactif, même après l'agitation suivie d'un contact prolongé.

Après l'action de l'acide nitrique, le produit fut débarrassé des dérivés nitrés par l'acide chlorhydrique et l'étain, et soumis à la distillation après avoir été lavé à l'eau acidulée et desséché. Il passe alors à la distillation vers 250 degrés et se présente sous forme d'un liquide huileux, incolore, doué de l'odeur et des réactions caractéristiques des carbures saturés, c'est-à-dire qu'il est inattaquable par

l'acide nitrique fumant et le brome à froid; l'acide sulfurique fumant reste également sans action.

Soumis à l'analyse, il a donné les chiffres suivants :

Matière employée................	0,255
Acide carbonique............	0,789
Eau..........................	0,351

Ce qui fait, en centièmes :

		$C^{28}H^{30}$.
C......................	84,3	84,8
H......................	15,2	15,2

Il me paraît d'après cela que l'hydrure liquide $C^{28}H^{14}$ n'est qu'un mélange du carbure saturé $C^{28}H^{30}$ avec le phénanthrène et probablement des hydrures intermédiaires.

Il est probable qu'il en est de même pour les hydrures de toluène et de xylène, signalés il y a quelques années, ces corps ayant été analysés à l'état brut et sans avoir subi un traitement nitrique qui les aurait sans doute séparés en carbures de la série forménique et en carbures benzéniques normaux.

L'hydrure de phénanthrène $C^{28}H^{12}$, correspondant au bromure $C^{28}H^{10}Br^{2}$, me paraît cependant exister, car, lorsqu'on traite à plusieurs reprises le phénanthrène en dissolution alcoolique par l'amalgame de sodium, on finit par obtenir une petite quantité d'un carbure plus soluble que le phénanthrène et qui cristallise en fines aiguilles blanches. Je n'en ai eu entre les mains qu'une quantité trop faible pour pouvoir en donner une description complète.

Ne pouvant opérer sur un hydrure défini, j'ai soumis à l'action de la chaleur la partie solide séparée par refroidissement du produit brut de l'hydrogénation, et contenant encore une petite quantité de liquide. Après un chauffage au rouge sombre de cinq minutes, le produit extrait des tubes

et distillé m'a donné de la benzine, du diphényle et une petite quantité de phénanthrène.

La réaction produite dans ce cas est inverse de celle qui exprime la synthèse du phénanthrène. On a, en effet,

$$C^{24}H^{8}, C^{4}H^{2} + H^{2} + C^{24}H^{10} + C^{4}H^{2};$$

seulement l'acétylène produit, subissant l'action de la chaleur, se transforme en benzine.

Formation simultanée de phénanthrène et d'anthracène. — La production du phénanthrène dans les réactions pyrogénées est presque aussi générale que celle de l'anthracène : aussi les rencontre-t-on dans le goudron de houille en quantités presque égales.

L'action de la chaleur sur le ditolyle liquide α et sur un mélange de vapeurs de diphényle et d'éthylène, comme je l'ai montré plus haut, donne naissance à un mélange de phénanthrène et d'anthracène. Ce ne sont pas les seuls cas de production simultanée de ces deux carbures isomères. M. Berthelot ayant eu l'obligeance de mettre à ma disposition les produits qui ont servi à son travail sur les carbures pyrogénés, j'ai pu constater la présence du phénanthrène à côté de l'anthracène :

1° Dans la réaction du styrolène sur la benzine;

2° Dans la réaction de l'éthylène sur la benzine. La quantité de phénanthrène formée dans ce cas a été suffisante pour que j'aie pu en faire les dérivés principaux, phénanthraquinone, picrate, phénanthrène bromé, etc. J'ajouterai que l'anthracène provenant de l'action de l'eau sur le chlorure de benzyle et celui qui provient de la réduction de l'alizarine par la poudre de zinc possèdent également le caractère d'un mélange de phénanthrène et d'anthracène, c'est-à-dire qu'ils donnent avec le réactif anthracénonitré la combinaison en lamelles brunes caractéristiques.

En un mot, toutes les réactions actuellement connues,

qui donnent de l'anthracène, produisent simultanément du phénanthrène en quantité variable suivant les cas. Il n'y a que la réaction de la chaleur sur le stilbène qui fournisse le phénanthrène sans mélange d'anthracène, mais le phénanthrène du goudron de houille ne me paraît pas devoir son origine à une réaction de ce genre, car, d'après les expériences que j'ai faites sur la formation des carbures $C^{28}H^{14}$, sous l'influence de la chaleur, je n'ai jamais constaté la production d'un carbure appartenant au genre dibenzyle, tandis qu'au contraire j'ai isolé deux carbures, l'un solide, l'autre liquide, qui, d'après leur point d'ébullition et leurs propriétés chimiques, me paraissent être des ditolyles. Il me semble bien plus probable que le phénanthrène du goudron de houille doit son origine à une réaction telle que l'action de l'éthylène sur la benzine ou sur le diphényle; en outre, quoique je n'aie pas réussi à transformer directement par l'action de la chaleur le phénanthrène en anthracène, il ne me paraît pas douteux, d'après les expériences que j'ai rapportées plus haut, que ces transformations isomériques ne s'exécutent sous l'influence combinée de l'état naissant et d'une haute température.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES.

Les principaux résultats de ce travail peuvent se résumer de la façon suivante :

1° Dans la première Partie, j'expose la méthode à suivre pour obtenir le fluorène complétement pur. Par l'analyse et l'étude d'un certain nombre de dérivés nouveaux, je détermine l'équivalent de ce carbure $C^{26}H^{10}$, et je fais voir quelle en est la constitution

$$C^{24}H^{8}(C^{2}H^{2}[-]).$$

2° Par l'étude des produits d'oxydation, je montre que

le fluorène peut donner naissance au diphénylène-carbonyle, corps de nature aldéhydique spéciale, qui, avec l'oxyde d'allylène et le camphre, constitue une nouvelle classe d'acétones incomplètes, les carbonyles; j'établis en outre, grâce à la formation de ce corps au moyen du fluorène, les relations de ce carbure avec le phénanthrène et le diphényle.

3° J'ai préparé, par l'action de l'hydrogène naissant sur le diphénylène-carbonyle, un nouvel alcool, l'alcool fluorénique. Ce nouveau corps, en raison de son origine, est à la fois composé incomplet et pseudo-alcool, ce qui lui communique la singulière propriété de perdre de l'eau sous l'influence de la chaleur et de donner l'éther fluorénique proprement dit

$$C^{26}H^{8}(C^{26}H^{10}O^{2}).$$

4° Enfin je fais connaître la réaction de l'acide iodhydrique sur le fluorène. Les résultats obtenus dans ces expériences viennent confirmer d'une façon complète ceux qui avaient été obtenus par des procédés différents.

Dans la seconde Partie de ce Mémoire, j'étudie, par une nouvelle méthode, le mode de génération des carbures $C^{28}H^{10}$ au moyen des carbures $C^{28}H^{14}$.

5° J'examine ainsi successivement le dibenzyle, le stilbène, le tolane, le ditolyle, le benzyltoluène et un nouveau carbure que j'ai préparé, le phénylxylène.

Les résultats généraux obtenus dans cette étude de l'action de la chaleur sur les carbures $C^{28}H^{14}$ sont les suivants :

I. Les trois carbures, anthracène, phénanthrène, tolane peuvent être produits tous les trois au moyen du toluène.

II. Je n'ai réussi par aucune voie à les transformer directement les uns dans les autres.

III. Les trois hydrures isomériques fournissent : le dibenzyle du toluène par voie humide, du phénanthrène par

voie sèche, le ditolyle liquide α, un mélange de phénanthrène et d'anthracène, le benzyltoluène et le phénylxylène, de l'anthracène avec une trace de phénanthrène.

IV. Sur ces quatre carbures, l'action déshydrogénante de la chaleur est toujours accompagnée d'un phénomène de dédoublement qui reproduit les carbures générateurs plus simples.

6° J'ai réalisé la synthèse du phénanthrène par la réaction de l'éthylène sur le diphényle au rouge, et montré ainsi que la constitution du phénanthrène pouvait être exprimée par la formule $C^{24}H^{8}, C^{4}H^{2}$. De plus, j'ai vérifié analytiquement cette manière d'envisager la constitution de ce carbure en exécutant la réaction inverse de la précédente.

7° Par l'examen des produits d'un grand nombre de réactions pyrogénées, je montre que la formation du phénanthrène est aussi générale que celle de l'anthracène, et que toutes les réactions faites à haute température, qui donnent de l'anthracène, fournissent simultanément une quantité plus ou moins considérable de phénanthrène.

8° Enfin, pour terminer ce résumé, je donnerai ici la liste des composés nouveaux que j'ai rencontrés en exécutant ces recherches, et qui sont :

1° Le fluorène $C^{26}H^{10}$;
2° Le picrate de fluorène $C^{26}H^{10}C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{3}O^{2}$,
3° Fluorène bibromé $C^{26}H^{8}Br^{2}$;
4° Fluorène tribromé $C^{26}H^{7}Br^{3}$;
5° Bromure de fluorène bromé $C^{26}H^{9}Br(Br^{2})$;
6° Fluorène mononitré $C^{26}H^{9}(AzO^{4})$;
7° Fluorène binitré $C^{26}H^{8}(AzO^{4})^{2}$;
8° Fluorène quinone $C^{26}H^{8}O^{4}$,
9° Alcool fluorénique $C^{26}H^{8}(H^{2}O^{2})$;
10° Éther fluorénacétique $C^{26}H^{8}(C^{4}H^{4}O^{4})$;
11° Éther fluorénique $C^{26}H^{8}(C^{26}H^{10}O^{2})$;

12° Phényltoluène $C^{26}H^{12}$;
13° Phénylxylène $C^{28}H^{14}$;
14° Sulfostilbène $C^{28}H^{12}S^{2}$.

J'ai, le premier, préparé à l'état de pureté et étudié les réactions des quatorze composés dont la liste précède.

SUR CERTAINES ALTÉRATIONS DES AGATES ET DES SILEX;

Par M. C. FRIEDEL.

La collection de minéralogie de l'Ecole des Mines a reçu, il y a déjà quelque temps, de M. le baron de Rasse, une série d'échantillons venant de la mission de Corrientes (Uruguay). Parmi ces minéraux, mon attention a été attirée par plusieurs fragments d'agate présentant une altération singulière et rare pour cette espèce minérale. A côté d'échantillons intacts et possédant une couleur gris de fumée avec la translucidité habituelle de l'agate, il y en avait d'autres opaques et blanchâtres, dans lesquels les veines étaient encore visibles et rendues sensibles par une différence de dureté et d'éclat; d'autres enfin se trouvaient transformés en une masse terreuse d'un blanc parfait, facile à couper au couteau et à réduire en poussière et dans laquelle les zones ne se remarquaient plus guère que sur une cassure, où les parties plus dures étaient devenues saillantes, sans doute pour avoir résisté mieux que les autres à l'action de l'eau.

A première vue, on pouvait supposer que l'altération profonde subie par ces agates avait eu pour résultat de les désagréger en les hydratant. L'examen de la poudre blanche a montré immédiatement qu'il n'en est pas ainsi : en effet, c'est de la silice presque anhydre.

$1^{gr},026$ de cette poudre n'ont perdu à la calcination que $0^{gr},003$ ou 0,29 pour 100.

$1^{gr},0735$ de silice prise sur un échantillon d'agate de l'Uruguay, non altérée, ont perdu $0^{gr},0085$, soit 0,79 pour 100.

On voit que, loin d'avoir gagné de l'eau, l'agate en a perdu par suite de l'altération qu'elle a subie. Comme on sait d'ailleurs que les agates ne sont pas une matière homogène, qu'elles sont formées d'un mélange de silice anhydre et de silice plus ou moins hydratée, tantôt séparées par zones, tantôt intimement mélangées, il devenait naturel de supposer que la transformation qui nous occupe était due à une action dissolvante s'exerçant de préférence sur la silice hydratée, plus facilement attaquable par les solutions alcalines que la silice anhydre. La perméabilité des agates est bien connue par le parti qu'on tire dans les arts pour les teindre; il est donc facile de se représenter le mécanisme par lequel les agates de l'Uruguay ont été altérées.

Il y avait lieu de se demander si des altérations ayant une même cause ne se produiraient pas pour d'autres variétés de silice. Or on sait qu'en beaucoup d'endroits les silex de la craie, au lieu d'être noirs, gris ou bruns, comme ils l'étaient originairement, sont recouverts d'une croûte blanche, plus ou moins épaisse, plus ou moins cohérente, ou même transformés dans toute leur masse en une substance terreuse.

C'est ce que l'on remarque en particulier sur les galets roulés de la plage de Boulogne, sur les silex trouvés dans l'argile plastique à Moronval, près Dreux, à Rilly-la-Montagne (Marne), à Étampes, dans les sables blancs de l'étage de Fontainebleau, et dans un grand nombre d'autres localités, dans lesquelles ces minéraux ont été exposés à l'action de l'eau. Les silex taillés, qui sont restés moins longtemps soumis à l'action des agents atmosphériques, sont eux-

mêmes revêtus d'une patine, qui permet jusqu'à un certain point de juger de leur ancienneté.

J'ai pensé tout d'abord que ces altérations des silex sont dues à la même cause que celles des agates. J'ai eu néanmoins quelque peine à démontrer qu'il en est bien ainsi. Pour plusieurs des échantillons que j'ai examinés, la perte à la calcination de la partie extérieure altérée n'était guère inférieure à celle de la partie intérieure non altérée : c'est ainsi qu'un silex de l'étage de l'argile à silex de la Somme, qui m'a été remis par M. de Lapparent, a donné 1,11 pour 100 de perte pour la partie altérée, et 1,15 pour la partie non altérée.

Un silex d'Étampes a donné 1,49 de perte pour la croûte extérieure, et 1,60 pour la partie intérieure. Les deux parties ayant été traitées par l'acide fluorhydrique et l'acide sulfurique, de manière à chasser la silice, ont laissé, la première, un résidu de 0,88 pour 100, la deuxième un résidu de 0,76 pour 100.

Nous apercevons ici une cause qui peut influer sur la teneur en eau du silex altéré en sens inverse de la dissolution des parties les plus hydratées.

Celles-ci se dissolvant, les matières étrangères, formées principalement d'alumine, de sesquioxyde de fer et, ainsi que l'a fait voir Berzelius, d'une petite quantité d'alcalis, s'accumulent dans les portions non dissoutes, et étant elles-mêmes hydratées, augmentent la proportion d'eau qui y reste. Il y a plus, des matières argileuses peuvent pénétrer dans la croûte altérée et très-poreuse, et lui apporter ainsi une proportion d'eau plus grande que celle qu'elle renfermait primitivement.

Des silex roulés de Rilly-la-Montagne (Marne), que je dois à l'obligeance de M. Guyerdet et qui forment des lits à la base du sable blanc de l'argile plastique, ont donné des résultats plus concluants.

L'altération d'une partie de ces galets est telle qu'ils sont

devenus terreux, tout en conservant une surface extérieure assez lisse et la forme que leur a donnée le frottement pendant le transport qu'ils ont subi avant leur altération.

Un échantillon terreux a donné à la calcination une perte de 1,14 pour 100; un échantillon dur, gris à l'intérieur et entouré seulement d'une croûte blanchâtre, qu'on a séparée aussi exactement que possible de la partie essayée, a donné 1,37 de perte. Ces nombres sont dans le sens voulu par la théorie, mais encore assez peu éloignés l'un de l'autre.

J'ai pensé qu'on aurait des résultats plus caractéristiques en prenant, d'une part, ce qu'on peut appeler la densité apparente des silex, c'est-à-dire le rapport de leurs poids à celui du volume d'eau égal au volume extérieur, qui est le volume primitif du silex, sans tenir compte de la porosité de la substance; et en comparant, d'autre part, l'action dissolvante d'une solution étendue de carbonate de potasse sur la poudre fine de la partie altérée et de la partie non altérée.

La densité apparente a été prise en déplaçant avec les divers échantillons un volume de mercure égal au leur, que l'on pesait ensuite. On se servait pour cela d'un vase cylindrique terminé par un robinet et par un tube effilé; sur la paroi du vase se trouvait un repère circulaire auquel on faisait affleurer le mercure avant d'y plonger le silex, puis après l'avoir plongé. Un fort fil de platine roulé en spirale à son extrémité servait à maintenir l'échantillon sous le mercure. Il portait lui-même une marque, de manière à pouvoir être plongé dans le mercure toujours de la même quantité. On a trouvé ainsi, pour la densité du silex de Rilly, non altéré, 2,5 (densité prise sur deux échantillons); et pour divers échantillons altérés à des degrés différents : 1,96; 1,92; 1,61; 1,60 (deux fragments) 1,35 et jusqu'à 1,09. Ils avaient donc perdu depuis 21,6 jusqu'à 54,4 pour 100 de leur poids primitif.

La croûte extérieure du silex d'Étampes a présenté une densité apparente de 1,75; elle avait donc perdu 30 p. 100.

L'agate altérée de l'Uruguay a une densité de 1,84 et n'a perdu que 26,4 pour 100 de son poids primitif.

Il résulte de là qu'une portion de la matière primitive des divers échantillons altérés a été dissoute dans toute leur masse : cette portion peut s'élever jusque vers 60 pour 100.

Il reste à montrer, ce qui est presque évident *a priori*, qu'il existe une différence entre la partie altérée et la matière primitive non altérée : c'est ce qu'on a fait en laissant digérer pendant treize jours 3 grammes de poudre fine du silex de Rilly altéré et du même non altéré avec 50 grammes d'une solution renfermant 20 grammes de carbonate de potasse pour 170 grammes d'eau.

La digestion s'est faite, tantôt à la température extérieure, tantôt à une douce chaleur. Au bout de ce temps, il s'était dissous $0^{gr},014$ de la partie farineuse altérée et $0^{gr},030$, c'est-à-dire plus du double de la matière non altérée. Il faut remarquer de plus que cette dernière, quoique finement pulvérisée, était en poudre beaucoup moins ténue que la partie altérée, et par conséquent dans des conditions moins favorables pour la dissolution.

La partie altérée renferme donc une proportion beaucoup plus grande de silice difficilement soluble dans les carbonates alcalins que la partie non attaquée.

J'ai essayé de réaliser dans le laboratoire des conditions analogues à celles qui ont dû produire l'altération des silex. Pour cela, j'ai abandonné des fragments de silex avec une dissolution de potasse sur une étuve, en remplaçant l'eau chaque fois qu'elle était évaporée; au bout d'un mois environ, il s'était formé sur les fragments de silex une patine blanche d'une certaine épaisseur, ressemblant tout à fait à celle des échantillons naturels n'ayant subi qu'une légère altération. Lorsque le minéral reste entièrement plongé dans la solution alcaline, l'altération paraît être

bien plus lente; il semble que la dessiccation extérieure est nécessaire pour produire à l'intérieur des pores de la substance les mouvements de liquides qui favorisent la dissolution.

Il résulte de ces faits que l'altération en question des agates et des silex est due à une dissolution de la matière de l'échantillon s'exerçant principalement sur les parties les plus hydratées qui sont en même temps les plus solubles.

On rencontre en beaucoup d'endroits, en place ou ayant subi un transport à peu de distance, des silex présentant une croûte assez épaisse nettement séparée de la masse intérieure, et ne montrant pas, comme ceux dont nous venons de parler, entre cette dernière et la croûte, des zones dans lesquelles la couleur est moins foncée. Il ne faut pas confondre ces échantillons avec les précédents, qui se trouvent d'ailleurs dans des conditions géologiques différentes.

La croûte extérieure de ces silex est formée d'un mélange de silice et de carbonate de chaux; elle remonte évidemment à l'époque de la formation des silex et est due à l'emprisonnement d'une portion de la roche calcaire par la silice gélatineuse au moment de sa solidification. Sur certains échantillons, le carbonate de chaux est abondant; sur d'autres il l'est beaucoup moins, soit qu'il l'ait été originairement, soit que le carbonate de chaux ait été dissous par les actions atmosphériques.

Un silex d'Hucqueliers, près Montreuil-sur-Mer, pris en place par M. Guyerdet dans la craie blanche, a perdu à la calcination, pour la croûte extérieure, 1,48 pour 100, et a laissé un résidu de 2,5 pour 100 après traitement à l'acide fluorhydrique et à l'acide sulfurique. Le résidu renfermait beaucoup de chaux. L'intérieur du même échantillon a

donné seulement une perte de 0,78 pour 100 et a laissé un résidu de 1,50.

Un échantillon de Villejuif (argile à silex), qui a subi une certaine altération, mais dont la croûte extérieure est visiblement de formation primitive et qui n'a pas les caractères d'un silex roulé, a donné 1,34 pour 100 de perte à la calcination pour la partie extérieure et 1,11 seulement pour la partie intérieure. On avait cependant enlevé aussi soigneusement que possible l'argile adhérant à la croûte extérieure.

Des silex du Havre et du Tréport, provenant des formations de la craie, ont présenté les mêmes caractères; leur croûte fait fortement effervescence avec les acides; il en est de même de ceux qui accompagnent le quartz nectique de Saint-Ouen.

RECHERCHES SUR LES MATIÈRES COLORANTES DE LA GARANCE ET SES SUBSTITUTS ARTIFICIELS.

(DEUXIÈME MÉMOIRE.)

DE LEUR ACTION SUR DIVERS SELS ET DU ROLE DES ACIDES DANS LA TEINTURE;

Par M. A. ROSENSTIEHL.

Dans un précédent Mémoire, j'ai exposé le résultat de mes recherches sur le rôle que jouent, dans la teinture, les diverses matières colorantes de la garance. Je n'ai fait qu'effleurer alors un sujet sur lequel je crois devoir revenir aujourd'hui, pour le traiter avec plus de développements : c'est l'influence des acides et de divers sels sur la réussite de cette importante opération. Cette étude fera ressortir les fonctions chimiques de l'alizarine et de ses congénères. Dans le Mémoire déjà cité, j'ai déterminé les proportions

de carbonate de calcium qui donnent les meilleurs résultats avec les diverses matières colorantes de la garance, et j'ai insisté sur la nécessité d'employer ce sel à l'état de bicarbonate, lequel est soluble dans l'eau. Mais l'instabilité de cette combinaison est telle que, dès que la température s'élève, le gaz carbonique est déplacé par la matière colorante, qui s'unit alors à l'oxyde de calcium pour former un précipité violet, lequel colore et trouble le bain et ne concourt plus à la teinture. J'ai montré que la laque calcaire d'alizarine est facilement décomposée par l'acide carbonique, que ce gaz n'agit que lentement sur celle de la purpurine, et à peu près pas du tout sur celle de la pseudopurpurine; par contre, sa présence retarde ou empêche la formation de ces trois laques. Il résulte de cette observation que l'on devrait obtenir un meilleur rendement, en faisant passer dans le bain, pendant la teinture, un courant d'acide carbonique. C'est ce que l'expérience a confirmé; on constate une grande différence entre un échantillon teint comme d'ordinaire, et celui teint avec le concours d'acide carbonique. L'effet utile de ce gaz est encore sensible, même quand on n'a mis en présence que des quantités équivalentes de carbonate de calcium et de matières colorantes. Le bain, qui, après teinture, est toujours trouble et coloré, reste d'une limpidité remarquable quand on fait intervenir cet acide. D'après mes essais en petit, que j'ai exécutés avec toute la précision que comportent des expériences de ce genre, l'économie résultant de l'emploi du gaz carbonique s'élèverait au cinquième du poids de la matière colorante. J'ai tenu à vérifier ce résultat remarquable par des expériences faites sur une plus grande échelle. J'ai recommencé mon travail en opérant sur des coupes de 25 mètres.

Pour que ces essais fussent concluants, j'ai eu soin de maintenir, entre la quantité de tissu et le volume du bain, un rapport qui s'éloignât peu de celui en usage dans les

ateliers; j'ai établi, dans ce but, une cuve spéciale, très-étroite, pour diminuer les espaces inutiles; de cette manière, il a été possible de teindre avec un volume d'eau de 1 litre à 1 $\frac{1}{2}$ litre par mètre de tissu.

L'eau de cette cuve a été chauffée non par un jet de vapeur, ce qui aurait eu l'inconvénient de délayer inutilement le bain, mais par un serpentin rejetant au dehors l'eau de condensation.

Je me suis servi tantôt d'eau de rivière, tantôt d'eau de puits, en ayant soin d'en établir préalablement la composition par l'analyse hydrotimétrique. Je juge inutile d'entrer dans plus de détails relativement à cette série d'expériences, qui a donné un résultat entièrement négatif au point de vue industriel; car on obtient en grand, sans acide carbonique, le même résultat qu'en petit quand on opère avec le concours de ce gaz, et je n'ai constaté d'effet utile, par l'emploi d'acide carbonique, que dans un seul cas, celui où la quantité de carbonate de calcium est notablement trop forte; or ce cas peut être aisément évité dans la pratique. Mais ce résultat n'en est pas moins intéressant : il montre qu'en opérant en grand, sans le concours d'un courant d'acide carbonique, on ne s'expose pas à subir les pertes que l'on constate quand on travaille en petit, quoique l'on ait mis en jeu les mêmes matières premières, employées à la même température et dans des proportions identiques.

Toutes les personnes qui se sont occupées de teinture ont pu constater que le rendement industriel d'une matière colorante est toujours supérieur aux résultats de l'essai de laboratoire; aussi n'a-t-on considéré ce dernier que comme un moyen de déterminer la valeur d'un produit commercial relativement à un type, et non sa valeur absolue. La cause de ces divergences réside dans la masse de l'eau que l'on emploie, et qui n'est que de 1 litre et au-dessous, dans les essais de laboratoire, tandis qu'elle a été

de 50 litres dans mes dernières expériences et qu'elle est de 600 à 800 litres dans le travail industriel; c'est l'acide carbonique dissous dans l'eau qui fait obstacle à la formation des laques calcaires; il s'est dégagé bientôt du petit volume qui sert à l'essai de laboratoire, tandis que, si l'on opère sur de grandes masses d'eau, le gaz met un temps bien plus considérable à se dégager; la teinture peut s'achever, le bain peut s'épuiser avant que tout le gaz se soit diffusé dans l'air.

Ce qui précède explique un fait bien connu des praticiens, mais dont la cause était ignorée : il est impossible de faire deux teintures successives dans le même bain, malgré l'addition d'une dose convenable de craie et de matière colorante. Pour que ce dernier sel puisse fournir à la laque colorée qui va se former sur le tissu la quantité de calcium qui lui est nécessaire, il faut qu'il soit en dissolution, ce qui n'a lieu qu'en présence d'acide carbonique. Celui-ci s'est en partie dégagé pendant la première teinture, et il n'en reste pas assez pour une nouvelle opération. Il revient donc à ce gaz, naturellement dissous dans les eaux, un rôle considérable et qui a échappé jusqu'à présent.

L'action de l'alizarine et de ses congénères sur le carbonate de calcium étant limitée par l'action inverse de l'acide carbonique sur les laques calcaires formées dans la première réaction, j'ai tenu à examiner de plus près les faits qui se passent au contact de ces oxyanthraquinones avec divers sels à acides plus ou moins énergiques.

Une solution aqueuse chaude d'*acétate de sodium* dissout ces matières colorantes, et se colore à peu près comme le ferait une dissolution alcaline; du tissu mordancé, plongé dans cette liqueur, s'y teint fort mal, même en présence d'un sel de calcium, ce qui indique que la matière colorante y est retenue chimiquement.

Si l'on prolonge l'ébullition du liquide, on peut con-

stater la présence d'acide acétique libre dans la vapeur d'eau qui se dégage; ce fait, ainsi que la couleur spéciale de la dissolution, permet de penser que la matière colorante a déplacé à chaud l'acide acétique pour s'unir à l'oxyde de sodium.

A froid, il se produit une action inverse : toute la matière colorante se sépare de nouveau, à moins que l'on n'ait fait bouillir le liquide trop longtemps et qu'on n'en ait éliminé trop d'acide acétique; dans ce cas, une quantité correspondante d'alizarate de sodium reste en dissolution et colore le liquide en violet; en saturant avec de l'acide acétique, cette petite portion de matière colorante est précipitée à son tour, et le liquide redevient incolore.

Une solution neutre et bouillante d'*acétate de calcium* se comporte de même; l'acide acétique est déplacé, et il se forme une laque calcaire, qui se sépare en partie sous forme de précipité pourpre, que l'on peut aisément décomposer par une addition d'acide acétique.

L'alizarine et ses congénères déplacent donc à chaud cet acide, mais cette décomposition est limitée par une action inverse. Relativement à l'acétate de calcium, l'action est bien plus complète si l'on opère en présence du tissu mordancé, dans les conditions où se fait la teinture. L'oxyde de calcium se fixe alors en même temps que la matière colorante, pour former une laque colorée à base double, et l'acide acétique est mis en liberté; il s'évapore avec l'eau ou s'accumule dans le bain sans nuire en rien à la teinture.

L'acide acétique n'est pas le seul qui soit ainsi déplacé par l'alizarine en présence des mordants; l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique le sont aussi; si l'on teint en présence de *chlorures* ou de *nitrates de calcium,* le bain, neutre au début, devient rapidement acide, à mesure que la teinture s'avance. Seulement l'opération ne peut pas

être poussée jusqu'au bout; quand l'acidité du bain a atteint un certain degré, une action inverse se manifeste et les mordants cessent d'attirer.

Toutefois, en opérant avec ces sels de calcium, les résultats sont encore notablement supérieurs à ceux que donne l'eau distillée seule, tant il est vrai que l'oxyde de calcium est indispensable à la formation des couleurs dites *garancées*.

On pourrait conclure des faits précédents que l'alizarine (et ses congénères) fonctionne, en présence des oxydes qui servent de mordants, comme un acide énergique; à l'appui de cette conclusion, je pourrais citer les couleurs vapeur à l'extrait de garance ou à l'alizarine artificielle, dans lesquelles la matière colorante se trouve en présence d'un mélange d'acétates, de sulfates, de nitrates et de chlorures, qu'elle doit décomposer au moins en partie, pour pouvoir se fixer; dans ce cas, la décomposition est plus complète qu'elle ne pourrait l'être pendant la teinture avec les mêmes sels, sans doute parce que les acides déplacés sont entraînés à mesure par la vapeur d'eau et que l'action inverse ne peut plus avoir lieu. Parmi les sels usuels de calcium, l'acétate étant celui qui convient le mieux pour la teinture, j'ai expérimenté l'action de ce sel sur chacune des matières colorantes de la garance, sur les extraits et sur les alizarines artificielles.

L'*alizarine* [1], qui ne sature pas les mordants dans l'eau distillée, teint parfaitement en présence de 1 équivalent d'acétate de calcium; le résultat est un peu meilleur si l'on emploie 2 équivalents (dont l'un n'est pas décomposé et reste dans le bain); avec 3, le résultat est

---

[1] De nombreux échantillons teints, réunis sous forme de tableaux, ont été remis à l'Académie des Sciences. Ils montrent l'effet de l'eau distillée, de l'eau calcaire, de l'acide carbonique, de l'acide acétique sur les différentes matières colorantes.

moins favorable, mais toujours encore supérieur à ce que l'on obtient avec le carbonate. Le bain s'épuise complétement.

La *pseudopurpurine*, qui ne teint pas du tout en présence de 1 équivalent de carbonate calcaire, se fixe au contraire fort bien en présence de l'acétate, dont un excès nuit peu. On constate, pendant la teinture, une transformation partielle en purpurine.

La *purpurine* sature les mordants en présence de l'acétate, dont 2 équivalents conviennent fort bien.

Les *extraits de garance* et les *alizarines artificielles*, pour *violet* et pour *rouge*, teignent de même en présence de 2 équivalents d'acétate; les mordants se saturent, les bains s'épuisent et sont, après la teinture, plus limpides qu'ils ne le sont avec l'acide carbonique.

Il résulte de cette étude que l'acétate de calcium ([1]), employé en proportions convenables, remplace, sous tous les rapports, le carbonate, sans présenter les désavantages de ce dernier sel.

Il n'est pas sans intérêt d'examiner les conséquences des faits que je viens de signaler. Dans les essais de laboratoire, dont le but est de fixer la valeur tinctoriale d'un extrait de garance ou de son substitut artificiel, il convient de se servir d'eau distillée additionnée d'acétate de calcium, ou d'eau de rivière que l'on corrige par l'acide acétique, et à laquelle on ajoute de l'acétate de calcium,

---

([1]) Dans la séance du Comité de chimie de la Société industrielle de Mulhouse, dans laquelle j'ai donné lecture de mon travail, un membre m'a informé qu'il y a quelques années il a été offert en vente ici un procédé de teinture rapide, d'origine anglaise, dans lequel l'acétate de chaux était déjà employé. Quoique la littérature spéciale soit muette à cet égard et que j'aie été conduit par la suite logique de mes expériences à étudier la valeur de ce sel, je reproduis avec empressement l'observation qui m'a été faite, afin de rendre ce qui lui appartient à l'auteur de ce procédé, dont le nom m'est inconnu.

ce qui manque pour compléter les 2 équivalents; je me sers, dans ce but, de solutions normales au $\frac{1}{10}$ d'acide acétique et d'acétate de calcium légèrement acide; l'expérience m'a, en effet, appris que l'on obtient de meilleurs résultats si le bain est acide dès le début. En modifiant de cette manière le mode d'essai des matières colorantes, on obtient, entre le rendement du travail industriel et le résultat de l'expérience de laboratoire, la plus grande concordance.

La pratique adoptée dans certaines usines, de corriger l'eau trop calcaire, qui doit servir à la teinture, par de l'acide acétique, est parfaitement rationnelle et mérite de se répandre; si cette eau contient, en outre, des sulfates, des chlorures ou des nitrates en quantité nuisible, on peut en partie remédier à ces défauts par l'addition d'acétate de calcium, et même d'acétate de sodium, qu'on ajoute en quantité équivalente, et qui agit alors par double décomposition. Mais il faudrait éviter d'en ajouter un excès, à cause de l'action particulière qu'il exerce sur ces matières colorantes, et dont j'ai parlé plus haut.

Enfin, et pour terminer, je dirai que, si l'on emploie l'acétate, au lieu de carbonate de calcium, dans le travail industriel, on peut faire sans inconvénient plusieurs teintures successives dans le même bain; pour la première opération, on le monte avec 2 équivalents d'acétate, et pour chaque teinture suivante, avec un seul équivalent de ce sel. J'ai fait ainsi huit teintures successives en grand, et je n'ai interrompu cette suite d'opérations que parce que j'ai trouvé la démonstration expérimentale suffisante. L'avantage qui résulte de cette manière de faire est évident : il n'est pas nécessaire d'épuiser le bain en une seule fois; on peut teindre en présence d'un excès de matière colorante, c'est-à-dire opérer à une plus basse température et en moins de temps.

En résumé, je démontre, dans cette Note, que l'alizarine et ses congénères déplacent les acides carbonique et acétique de leurs sels, pour former des laques à bases simples, qui sont elles-mêmes décomposées par ces mêmes acides; qu'en présence des oxydes d'aluminium et de fer ce déplacement est plus complet, et qu'il s'étend même à des sels à acides énergiques, comme les nitrates et les chlorures de calcium; il se forme alors des laques à base double. Je montre le rôle important que joue l'acide carbonique naturellement dissous dans les eaux, dans le garançage; je signale la cause des divergences qui existent entre les résultats des essais de laboratoire et le rendement du travail industriel, et je donne le moyen d'obtenir des résultats concordants. Je propose la substitution de l'acétate de calcium au carbonate, comme étant plus avantageuse; en passant, je mentionne l'action dissolvante particulière que l'acétate de sodium exerce à chaud sur les matières colorantes qui font l'objet de ce travail.

DE L'ACTION DU FROID SUR LE LAIT ET LES PRODUITS QU'ON EN TIRE;

Par M. Eug. TISSERAND,
Inspecteur général de l'Agriculture,
Membre de la Société centrale d'Agriculture de France.

De nombreuses recherches ont été déjà faites pour déterminer la composition chimique du lait des diverses espèces animales et fixer sa constitution physique.

L'objet de cette Note n'est pas de tracer l'historique de la question, mais de présenter quelques faits de nature à intéresser l'industrie rurale et plus particulièrement celle des cultivateurs qui s'occupent de la production du lait et de la conversion de ce produit en beurre ou en fromage.

I. Lorsque l'on soumet immédiatement après la traite, ou peu de temps après cette opération, le lait d'une vache à des températures différentes comprises entre zéro et 36 degrés et qu'on le maintient pendant vingt-quatre ou trente-six heures à la même température initiale, on constate les faits suivants :

1° La montée de la crème est d'autant plus rapide que la température à laquelle a été exposé le lait se rapproche plus de zéro.

2° Le volume de crème obtenu est plus grand lorsque le lait a été soumis à un plus fort refroidissement.

3° Le rendement en beurre est aussi plus considérable, quand le lait a été exposé à une température très-basse.

Enfin, 4° le lait écrémé, le beurre et le fromage sont de meilleure qualité dans ce dernier cas.

Pour démontrer l'exactitude de ces faits, il n'y a qu'à répéter l'une des nombreuses expériences que, depuis plusieurs années, nous avons effectuées sur la matière, en France et dans le nord de l'Europe.

Le lait est, immédiatement après la traite, passé au tamis de crin, puis versé dans des éprouvettes graduées de façon à y occuper le même volume. Ces éprouvettes, placées dans des bains d'eau de températures constantes, mais différentes, sont observées à des intervalles de temps égaux, afin de constater les volumes de crème obtenus.

Voici quelques-uns des faits que nous avons constatés.

EXPÉRIENCES FAITES EN HIVER.

Expérience sur le lait d'une vache bretonne à la fin du mois de novembre.

Trois éprouvettes ont reçu chacune 200 centimètres cubes de lait de la traite du matin : l'éprouvette n° 1 a été placée dans un bain d'eau maintenu à la température de

22 degrés C.; l'éprouvette n° 2 dans un bain à 15 degrés C., et la troisième dans un bain dont la température était de 2 degrés.

Les volumes de crème obtenus dans chacune de ces éprouvettes sont consignés dans le tableau ci-après :

HEURES D'OBSERVATIONS.	VOLUMES DE CRÈME OBTENUS DE 200cc DE LAIT maintenus aux températures de		
	22° C. éprouvette n° 1.	15° C. éprouvette n° 2.	2° C. éprouvette n° 3.
	cc	cc	cc
Après 1 heure de repos..	4 (1)	7	29
» 2 heures de repos..	5	11	25,5
» 3 »	6 (2)	12,5 (2)	24
» 4 »	7	12,5	22
» 5 »	7	12,25	21,5
» 6 »	7,25	12	20,5
» 7 »	7,5	12	20,5
» 8 »	7,5	12	20
» 9 »	7,5	12	20
» 13 »	10	12	19
» 24 »	11,5 (3)	13 (3)	17,5
» 27 »	11,5	14	17,5
» 28 »	11,5	14	17,5
» 29 »	11,5	14	17,5
» 30 »	11	13	17,5
» 31 »	11	13	17,5
» 32 »	11,5	13,75	17,5
» 33 »	11,5	13,75	17,5
» 36 »	11	13,5	17
» 48 »	11	13	17
» 52 »	11	12,3	17

(1) La séparation de la crème n'est pas bien marquée dans les éprouvettes nos 1 et 2; elle est très-nette dans l'éprouvette n° 3.

(2) La couche de crème est nettement marquée dans les éprouvettes nos 1 et 2.

(3) Pendant la nuit, la température des éprouvettes 1 et 2 est descendue, la première à 16 degrés, la seconde à 12 degrés; le matin, la température a été ramenée à la température initiale.

EXPÉRIENCES FAITES AU PRINTEMPS.

Dans une autre série d'expériences, que nous résumons, nous avons obtenu, après *dix heures de repos*, les quantités de crème qui suivent :

1°	Dans une éprouvette dont le lait a été constamment maintenu à 3° C.		19	°/₀ de crème.
2°	Dans une éprouvette maintenue à	8° C.	14,5	»
3°	»	11° C.	12,8	»
4°	»	16° C.	11,0	»
5°	»	30° C.	8,0	»

EXPÉRIENCES FAITES EN ÉTÉ.

Nous résumons ci-dessous les résultats de la dernière expérience faite; nous avons opéré, en Alsace-Lorraine, sur le lait d'une vache fribourgeoise en plein lait :

NUMÉROS des éprouvettes	TEMPÉRATURES auxquelles ont été refroidies les éprouvettes et auxquelles elles ont été maintenues pendant vingt-quatre heures consécutives.	VOLUME DE CRÈME obtenu de 100 litres de lait	
		après douze heures de repos.	après vingt-quatre heures de repos.
	o C.		
1....	2	16	14,5
2....	3	15	14
3....	4	14	13,5
4....	7	13,6	12,8
5....	10	9,8	11,2
6....	11	8,6	10,5
7....	12	9	9,9
8....	20	5,7	6,5
9....	26	5,5	6

Le lait contenu dans des éprouvettes exposées à l'air

libre se comporte comme celui qui se trouve dans une éprouvette immergée dans un bain d'eau ayant la même température.

Nous pourrions citer un plus grand nombre d'expériences sur ce sujet : toutes accusent les mêmes effets, quels que soient le pays où l'on opère et la race qui fournit le lait ; les chiffres varient quant aux volumes de crème obtenus, mais les proportions relatives dues à l'influence des températures sont à peu près constantes.

Il résulte de l'ensemble de ces expériences : 1° que la séparation de la crème est presque complète au bout d'une heure quand le lait a été refroidi à 2 degrés après la traite ; la montée de la crème est d'autant plus rapide que toute la masse du lait prend plus vite la température du bain : c'est au bout de une à deux heures de repos qu'on obtient le plus grand volume de crème quand on fait intervenir la glace dans le refroidissement du lait, de façon à arriver à 2 degrés. A ce moment, la crème est très-légère, très-fluide ; abandonnée à elle-même, la crème se concentre, s'épaissit et diminue de volume.

2° Il faut, en moyenne, de cinq à six heures pour obtenir la couche maximum de crème quand le lait est refroidi à 4 ou 5 degrés, et ce n'est qu'au bout de neuf heures qu'on y arrive quand le lait est traité à 7 ou 8 degrés.

3° Il faut au lait maintenu à 15 degrés vingt-quatre heures pour donner toute la crème qui doit monter, et vingt-sept ou vingt-huit heures aux températures plus élevées.

Quand on observe, non plus des éprouvettes, mais des brocs de lait de 20 litres et plus, le refroidissement de la masse est plus lent ; il faut vingt-quatre heures pour que le lait refroidi à 6 degrés donne toute sa crème, et trente-six heures au moins au lait abandonné au repos à la température de 14 à 15 degrés ; avec un refroidissement de 2 degrés, une douzaine d'heures suffisent.

En traitant le lait à basse température, on peut donc faire l'écrémage quelques heures après la traite; il n'est nullement besoin d'attendre trente-six heures, comme on est obligé de le faire avec la méthode actuelle.

On n'obtient pas seulement plus de crème en refroidissant énergiquement le lait après la traite, on en tire encore plus de beurre. Il résulte, en effet, d'une analyse que nous devons à l'obligeance de M. Roussille, l'habile et zélé professeur de Chimie à l'École d'Agriculture de Grandjouan, que 100 parties de lait écrémé provenant de l'éprouvette n° 1, maintenus pendant cinquante-deux heures à la température de 22 degrés, renfermaient 0,944 de matières grasses, tandis que le lait écrémé de l'éprouvette maintenue pendant le même temps à 15 degrés en contenait 0,760, et celui qui a été soumis à la température de 2 degrés 0,292.

La crème a enlevé au lait :

Dans le premier cas....	79,02	pour 100 de sa matière grasse.
Dans le deuxième cas..	83,11	»
Dans le troisième cas...	93,51	»

Ce résultat a été corroboré par une expérience directe dans une série d'observations faites avec le lait d'une même vacherie; il a été constaté qu'il fallait, pour avoir 1 kilogramme de beurre,

De 21 à 22 litres de lait	refroidi et maintenu à	2° pendant	13 heures
23 à 24	»	4	»
25	»	6	»
25 à 26 ½	»	9	»
27 à 28	»	11	»
28 à 32	»	14	»
34 à 36	»	22	»

En moyenne, le lait refroidi à 3 ou 4 degrés donnerait

10 pour 100 de beurre en plus que le lait conservé pour l'écrémage à 14 degrés et au-dessus.

M. Dahl, directeur de l'École d'Agriculture d'As, en Norvége, nous a rapporté avoir obtenu, d'une expérience faite en grand, avec la crème de 3204 litres de lait maintenu pendant trente-six heures à la température de 3 à 4 degrés C., $121^{kg},800$ de beurre, soit 1 kilogramme de beurre par 26 $\frac{1}{2}$ litres de lait, tandis que 862 $\frac{1}{3}$ litres de lait de même provenance, mais tenus à la température de 18 degrés C., ne lui ont donné que 30 $\frac{1}{2}$ kilogrammes ou 1 kilogramme par 28 $\frac{1}{3}$ litres de lait.

L'écart de rendement eût été encore plus grand si, au lieu de laisser le lait crémer trente-six heures et quarante-huit heures, on l'eût écrémé après vingt-quatre heures et surtout après douze heures, comme le permet le refroidissement (1).

L'action du froid sur la qualité du lait et des produits qui en dérivent n'est pas moins remarquable; on sait déjà que, pour empêcher le lait de *tourner* pendant les chaleurs, l'un des meilleurs moyens consiste à le refroidir avec de la glace; pour lui faire parcourir de grandes distances sans altérer ses qualités et son goût, en vue de l'approvisionnement des villes, le refroidissement est encore l'un des plus efficaces procédés.

L'examen des éprouvettes de la première série de nos expériences révèle ce qui se passe pour la crème et pour la caséine quand le lait est soumis à des températures différentes.

---

(1) M. Dahl, dans une autre expérience faite sur 144 kilogrammes de lait refroidi et maintenu à 4 degrés C., a tiré

kg
5,300 de beurre de la crème levée au bout des douze premières heures,
0,170 de beurre de la crème levée douze heures plus tard,
0,060 de beurre de la crème levée douze autres heures plus tard,

c'est-à-dire au bout de trente-six heures.

Au bout de cinquante-deux heures, la crème de l'éprouvette n° 3 (refroidie à 2 degrés) était restée parfaitement douce, d'un goût fin et agréable; elle était de consistance légère, fluide et avait le parfum des crèmes de premier choix; sa couleur était blanche, avec une légère nuance rosée. La crème formée pendant les douze premières heures est si légère qu'une simple agitation avec une baguette suffit pour l'émulsionner de nouveau et reconstituer un lait pur, ayant toutes les qualités du lait frais. Le lait de l'éprouvette n° 2, qui a été exposée à la température de 15 degrés, a donné une crème moins légère, moins fluide, mais aussi moins fine et moins délicate au goût; à la trente-sixième heure d'observation, elle était aigre et il s'en échappait une légère odeur de rance qui n'a fait qu'augmenter jusqu'à la fin de l'expérience : sa couleur était jaunâtre.

La crème de l'éprouvette n° 1 (à 22 degrés) était épaisse; à la douzième heure d'observation, il s'en dégageait déjà une odeur désagréable; au bout de vingt-quatre heures, elle présentait les caractères d'une vieille crème; à la trente-sixième heure, sa saveur était piquante et amère, et son odeur infecte; à la fin de l'expérience, sa consistance était butyreuse et sa couleur jaune sale; elle présentait à sa surface une pellicule pâteuse formant un ménisque concave très-prononcé.

Quant au lait sous-jacent à la colonne de crème, et qui n'était autre que du lait privé de sa crème, il était resté dans l'éprouvette n° 3 (à 2 degrés) d'excellente qualité; sa couleur était d'un beau blanc opalescent, sa saveur exquise; il était agréable à boire à ce point qu'on ne l'aurait pas cru écrémé. Le lait des éprouvettes maintenues aux températures de 15 et 22 degrés était aussi d'une couleur opalescente, mais la nuance n'était plus la même que dans le premier cas; elle était un peu terne, moins translucide; le goût de ce lait était aigre et peu agréable; au bout

de trente heures, il s'en dégageait, surtout du lait maintenu à 22 degrés, une odeur repoussante qui rappelait celle du lait avarié.

Dans la deuxième série de nos expériences (en été), le lait des éprouvettes 1, 2 et 3 était resté doux; au bout de vingt-quatre heures, il était encore excellent, tandis que celui des éprouvettes exposées à 16 et à 30 degrés était devenu aigre et s'était coagulé; dans la première éprouvette (16 degrés), au bout de dix heures, et dans la deuxième (30 degrés), au bout de six heures : le temps, il est vrai, était lourd, très-chaud et orageux.

Toutes les autres expériences nous ont donné des résultats analogues.

Enfin le beurre provenant de la crème du lait fortement refroidi a toujours été trouvé plus fin, plus délicat et d'une consistance plus ferme, tout en étant plus onctueux au toucher que le beurre prevenant de la crème de lait non refroidi ou insuffisamment refroidi (13 à 20 degrés). Il jouit surtout d'une propriété qui doit le faire rechercher par les ménagères, celui de se conserver frais plus longtemps [1]. Le *fromage maigre* participe aussi à ces avantages; celui qui provient du lait énergiquement refroidi ou simplement abaissé à la température de 4 à 6 degrés est d'une qualité supérieure; il fermente plus régulièrement, se fait mieux et le goût en est plus fin.

II. *Examen microscopique du lait.* — Ces divers faits, déduits de très-nombreuses expériences, sont faciles à expliquer : lorsque l'on examine en effet une goutte de

---

[1] Les laiteries des environs de Copenhague (Danemark), qui refroidissent leur lait à 6 ou 7 degrés et barattent la crème obtenue ainsi à 10 degrés C., fournissent un beurre non-seulement remarquable par sa finesse et faisant prime sur le marché, mais encore susceptible de se transporter aux plus grandes distances et de passer l'équateur sans altération; ce serait le seul qui arriverait actuellement en parfait état en Chine et au Japon.

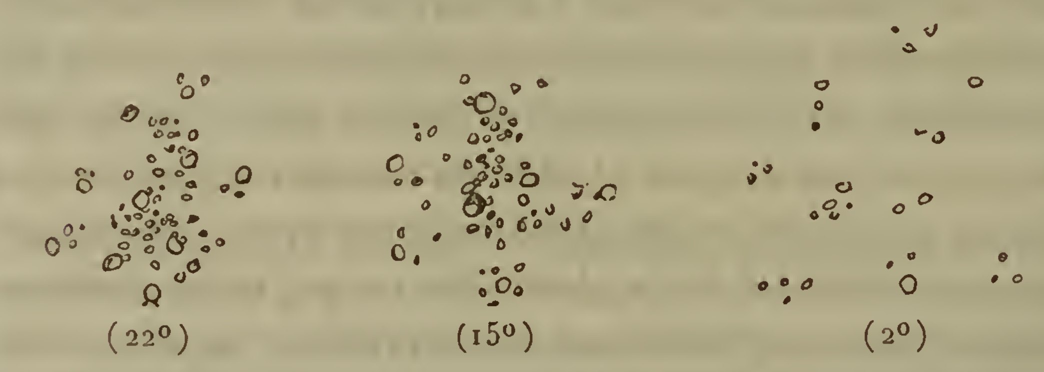
lait de vache au microscope, on constate qu'elle est formée d'une multitude de globules flottant dans un liquide transparent : ces globules sont la matière grasse du lait, et le liquide le sérum. Ces globules ne sont pas tous de la même dimension ; on en voit dont le diamètre est de $0^{mm},01$, d'autres ont $0^{mm},005$, les plus petits mesurent à peine $0^{mm},0016$ de diamètre; ces derniers sont de beaucoup les plus nombreux; pour 10 gros globules, nous avons compté 36 globules moyens et 119 petits. La quantité de globules en suspension dans le lait est telle qu'il n'y en a pas moins de 450 000 de toutes grandeurs dans une goutte de lait de 1 milligramme et leur poids varie de $0^{mg},00000049$ à $0^{mg},00000000165$. Ils présentent d'assez grands intervalles entre eux; réunis et serrés les uns contre les autres, les globules du lait n'occupent que de 7 à 8 pour 100 du volume total du lait dans lequel ils flottent, comme on peut aisément le calculer.

Les globules n'ont pas la même densité que le lait; cette densité est inférieure à celle de l'eau, elle est comprise entre 0,94 et 0,95, tandis que celle du sérum est un peu supérieure à celle de l'eau; enfin les globules du lait ont une consistance huileuse à la température de 36 degrés; à 18 degrés, ils sont mous; à 12 degrés, ils commencent à durcir.

Quand le lait est laissé en repos pendant un temps suffisant, les globules montent à sa surface en vertu de la différence de leur densité avec celle du sérum ; leur force ascensionnelle est évidemment d'autant plus grande que l'écart entre leur densité et celle du sérum est plus fort, et la vitesse d'ascension croît uniformément avec l'espace parcouru suivant la loi de la chute des corps; le mouvement de bas en haut du globule est uniformément accéléré. Or, quand le lait est soumis à une température très-basse, le sérum se contracte et sa densité augmente; les globules, de leur côté, durcissent, et le microscope n'indique pas de

changement appréciable dans leur volume; leur force ascensionnelle augmente par le fait, et la vitesse du mouvement de bas en haut augmente à chaque instant pendant le trajet parcouru : les gros globules montent les premiers, repoussant devant eux les petits globules et entraînant même une certaine masse de matière caséeuse qui s'en séparera ensuite par un repos prolongé; les moyens et les petits globules ne tardent pas eux-mêmes à prendre part au mouvement ascensionnel. De là : 1° montée immédiate de la crème pendant la première heure avec un fort refroidissement, et 2° diminution de volume pendant les quelques heures qui suivent; de là encore, comme application, utilité d'avoir recours à des vases à crémer en métal, c'est-à-dire bons conducteurs de la chaleur, afin que le lait prenne le plus rapidement possible la température du bain.

L'examen microscopique du lait écrémé prouve bien d'ailleurs que les choses se passent ainsi et concorde avec les données de l'analyse; le microscope nous montre en effet qu'il reste encore beaucoup de globules de toutes dimensions dans le lait écrémé des éprouvettes qui n'ont pas été refroidies, tandis qu'il n'y en a plus qu'un petit nombre dans le lait écrémé provenant des éprouvettes soumises à une basse température. Les gros globules ne s'y voient plus ou sont très-rares; on n'en trouve plus que de petits. Les dessins ci-dessous représentent les aspects qu'offraient



dans le champ du microscope les laits écrémés des éprouvettes 1, 2 et 3 de la première série des expériences rapportées plus haut.

III. *Détermination du maximum de densité du lait.* — Si le sérum du lait se comportait comme l'eau, ce serait évidemment à 4 degrés qu'il conviendrait de refroidir le lait pour obtenir la montée la plus rapide et la plus abondante de crème, mais les expériences citées plus haut montrent qu'il n'en est pas ainsi, puisqu'à 2 degrés la séparation est plus complète qu'à 4 degrés.

Ce fait nous a conduit à rechercher la température à laquelle correspond le maximum de densité de la partie liquide du lait; pour faire cette détermination, j'ai encore eu recours à l'obligeance de M. Roussille, qui a bien voulu se charger des détails de l'expérience. Un petit ballon muni d'un tube de verre engagé dans son col à l'aide d'un bouchon a été rempli de lait pur à 22 degrés jusqu'à l'orifice supérieur du tube. L'appareil a été ensuite placé dans un bain d'eau à 7 degrés qu'on a refroidi progressivement et de façon que le lait qu'il contenait prît la température du bain : la colonne liquide contenue dans le tube a baissé par suite de la contraction du lait; la baisse a été rapide d'abord, puis plus lente :

Entre 6° et 5°	la contraction apparente a été de	0cc,0707
Entre 5 et 4	»	0,06363
Entre 1 et 3	»	0,03535
Entre 3 et 2	»	0,02828
Entre 2 et 1	»	0,02121
Entre 1 et 0	»	0,02121

Le ballon, ayant été maintenu pendant quelque temps à zéro, fut ensuite enlevé du bain et placé immédiatement dans un mélange réfrigérant de sel et de glace. Au bout de quelques secondes le lait est remonté avec une grande vitesse dans le tube et a fini par se déverser par son orifice supérieur. A ce moment la température du lait au centre du ballon était de — 0°,3; sur sa paroi interne, il s'était

formé une pellicule de glace qui n'avait pas $\frac{1}{2}$ millimètre d'épaisseur.

La capacité du ballon à la température de 4 degrés a été trouvée de $137^{cc},577$; le coefficient de dilatation cubique du verre étant de 0,0000276, la capacité du ballon était donc :

A 22 degrés	$137^{cc},645$
A zéro	137,561
Différence.....	0,084

La hauteur du tube de l'appareil vidé par contraction a été de $0^{m},140$ et, l'aire intérieure de ce tube étant de $0^{cq},0707$, il s'ensuit que le volume du vide apparent dû la contraction a été de .... $0^{cc},990$

Le volume du vide dû à la contraction du verre étant de .... 0 ,084

La contraction totale du lait a été de ..... $1^{cc},074$

Par conséquent $137^{cc},645$, à la température de 22 degrés, sont devenus à la température de zéro $136^{cc},571$, ou, si l'on veut, 1 de lait à zéro devient 1,00786 à 22 degrés.

Dans les mêmes conditions, Depretz a trouvé que 1 volume d'eau à 4 degrés devient 1,0001269 à zéro et 1,00222 à 22 degrés ; il résulte de cette expérience que le maximum de densité du lait pur est situé un peu au-dessous de zéro à — 0,3 environ et que son coefficient moyen de dilatation cubique entre zéro et 22 degrés est de 0,0003572727.

Cette détermination prouve que, pour obtenir le maximum d'effet par le refroidissement du lait, il faut se rapprocher le plus possible de zéro.

IV. *Qualité des produits.* — En ce qui concerne la qualité qu'acquièrent le lait, le beurre et la caséine par le traitement du lait à basse température, nos expériences

ne sauraient évidemment en donner l'explication : les belles découvertes de M. Pasteur sur les ferments, sur leur origine, sur les circonstances qui favorisent ou arrêtent leur développement, sur les altérations qu'ils produisent dans les milieux où ils se trouvent, nous semblent avoir ici leur application. Il est assez probable, ainsi que nous le faisait remarquer M. Boussingault, que le refroidissement énergique arrête l'évolution des organismes vivants qui constituent les ferments et empêche de se produire les altérations dues à leur action : ce traitement déterminerait dans le lait des effets analogues à ceux qui se manifestent dans la fabrication et la conservation, à basse température, de la bière de Vienne, si remarquable par sa qualité; il y a là au reste un vaste champ de recherches à explorer : nous n'avons voulu que l'indiquer pour le moment.

Quoi qu'il en soit, les faits qui précèdent suffisent pour démontrer combien sont erronées les idées qui ont cours en France sur l'écrémage du lait et sur la fabrication du beurre, à savoir qu'il faut tenir le lait destiné à être écrémé à la température de 12 à 14 degrés et ne pas aller au-dessous de cette température, parce qu'alors la crème monte mal, etc., etc.; les applications à en tirer sont nombreuses : elles se déduisent d'ailleurs assez d'elles-mêmes pour que nous n'ayons pas à y insister.

Le lait de nos vaches est généralement d'une qualité supérieure; mais, à l'exception de quelques départements, on n'en tire presque partout que des beurres plus ou moins défectueux à conserver. Pour avoir des produits supérieurs, il faut réaliser deux conditions : une propreté extrême et le traitement du lait par le froid.

On conçoit ce qu'une amélioration, même légère, dans une industrie dont la production annuelle est de 1 milliard et demi de francs, et l'exportation en beurre de près de 100 millions de francs, présenterait d'avantages

pour notre agriculture. Nous avons à nos portes un vaste marché qui ne demande qu'à recevoir et à consommer le double ou le triple de ce que nous lui envoyons, et à en payer la qualité.

On a déjà reconnu dans le nord de l'Europe, ainsi que je l'ai dit dans une précédente Communication ([1]), qu'il fallait abandonner les anciennes pratiques : on y a été amené à refroidir le lait à 8 et 6 degrés, à l'aide de grands bassins remplis d'eau de source et même au moyen de glace ([2]). Ce n'est pas un refroidissement suffisant encore, comme le démontrent nos expériences, mais c'est déjà un progrès qui a eu les plus heureuses conséquences en étendant jusqu'à l'extrême Orient la zone d'exportation des beurres préparés en Danemark de cette façon, en augmentant le prix de ce produit et du fromage maigre, et en les faisant rechercher de plus en plus sur les marchés étrangers. Cette réforme a permis, d'autre part, de diminuer les frais de production en réduisant les frais de main-d'œuvre (il y a un écrémage en moins et l'emploi de grands brocs de 50 litres rend les lavages plus expéditifs), en supprimant les installations coûteuses de calorifères, la dépense de combustible en hiver, et les frais assez dispendieux pour

---

([1]) *Comptes rendus des séances de la Société centrale d'Agriculture de France*, 1874, n° 12.

([2]) Voici comment on opère dans une des meilleures fermes danoises, qui refroidit son lait à 6 degrés. Le lait est immédiatement après la traite versé dans des brocs en fer-blanc étamé de $0^m,55$ de hauteur sur $0^m,45$ de diamètre. Ces vases sont placés dans un réservoir rempli d'eau de source à 6 degrés, sans cesse renouvelée par un courant qui arrive de la source même. Au bout de douze heures, on fait le premier écrémage, et au bout de vingt-quatre le deuxième. La crème est mise dans des pots de grès et exposée à une température de 14 à 15 degrés. Au bout de vingt-quatre à trente heures, elle a une réaction acide et est bonne à battre. Avant le barattage, on la refroidit à 10 degrés C., et on la bat. Le beurre est obtenu en quarante-cinq à cinquante-cinq minutes. Pour obtenir le beurre avec la crème froide, il faut que le batteur marche très-vite ; au

l'achat et l'entretien d'un nombre considérable de petits vases à crémer.

Nous ne devons pas nous complaire dans notre situation et nos succès présents. A côté de nous, on travaille : il faut suivre la même voie si nous voulons développer notre industrie laitière et ne pas nous laisser distancer; le traitement du lait à basse température y est tout aussi facile qu'ailleurs, il y sera tout aussi économique et avantageux; il n'y a qu'à utiliser dans ce but les eaux de source et de puits les plus froides, et à se servir de la glace quand on a besoin de les refroidir en été au degré convenable. L'emmagasinement de la glace constitue sans doute une dépense, mais celle-ci est minime; la glace se recueille à un moment où les travaux de la campagne sont considérablement ralentis et où les loisirs sont longs dans les fermes; on peut, d'autre part, se servir de silos, peu coûteux, comme cela se pratique dans les exploitations du nord de l'Europe. Ce n'est jamais d'ailleurs le travail qui a fait reculer nos laborieuses populations rurales quand on leur a signalé une sérieuse amélioration à réaliser.

SUR DE NOUVELLES RAIES DU CALCIUM;

PAR M. LOCKYER.

LETTRE ADRESSÉE A M. DUMAS.

Je suis assez avancé dans le tracé d'une carte du spectre solaire qui doit avoir une échelle quadruple de celle d'Angström, et j'ai commencé par la région sur laquelle M. Cornu a dernièrement publié une carte admirable.

---

lieu de quatre-vingts tours à la minute, il en fait cent vingt et cent trente; par suite la température s'élève graduellement dans la baratte et atteint 14 à 15 degrés C. à la fin de l'opération.

Mon système, ainsi que je crois vous l'avoir déjà dit, est de déterminer les éléments du Soleil en photographiant sur la même plaque le spectre du Soleil et le spectre des différents éléments chimiques. Je l'ai déjà fait pour un grand nombre d'éléments et dans des conditions variées de température. L'une des circonstances les plus considérables est celle sur laquelle je viens appeler votre attention.

Quand nous dissocions, par exemple, le chlorure de calcium à un faible degré, nous obtenons une raie du calcium, celle qui est dans le bleu, et un spectre presque complet de chlorure non dissocié. A mesure que la dissociation du chlorure avance, la raie dans le bleu, qui est la véritable raie du calcium, devient plus brillante, et le spectre du chlorure disparaît graduellement : tels sont les résultats à une température basse. Si nous employons un arc électrique, nous obtenons dans le bleu cette ligne extrêmement développée, et en même temps dans le violet deux nouvelles raies qui occupent la position des deux lignes H dans le spectre du Soleil. Ce qu'il y a de remarquable, c'est que la raie dans le bleu, sous ces conditions, est beaucoup plus épaisse et beaucoup plus brillante que les deux raies dans le violet, quand nous employons l'arc électrique, par exemple, produit par 30 éléments de Grove; tandis que la raie bleue est représentée très-faiblement dans le Soleil et que les deux raies violettes sont les plus épaisses de tout le spectre solaire. On peut donc imaginer qu'entre la température que nous produisons et celle du Soleil, il y aurait précisément une différence qui serait, à l'égard du spectre du calcium, ce que sont pour le spectre du chlorure de calcium les différentes températures que nous pouvons produire.

Pour vérifier cette idée, j'ai exécuté récemment une série d'expériences sur le calcium, en employant d'abord une petite bouteille de Leyde et une petite bobine, et ensuite une grande bouteille et une plus grande bobine, et

j'ai photographié les résultats. Je trouve qu'avec la petite bobine je puis obtenir une photographie qui ne contient que la raie dans le bleu, sans aucune trace de raie dans le violet, et qu'avec la plus grande bobine et la plus grande bouteille je puis avoir une photographie contenant les raies du violet sans aucune trace de raie dans le bleu, et je trouve qu'en variant la surface de la bouteille je puis obtenir un spectre semblable au spectre d'absorption du calcium dans le Soleil.

Ces phénomènes s'accordent si complétement avec ceux de la dissociation d'un sel de calcium, que je me suis demandé si nous ne sommes pas ici en présence d'une dissociation du calcium lui-même. Naturellement on ne peut pas déterminer s'il s'agit d'une molécule du calcium plus simple encore ou si le calcium lui-même est une combinaison de deux sous-éléments distincts, si l'on peut s'exprimer ainsi. Il semble que nous ne pouvons entreprendre de résoudre cette question qu'en photographiant les raies du calcium ($H_1 H_2$) dans les différentes étoiles. Si nous trouvons qu'elles présentent toujours la même épaisseur et la même intensité relatives, il y aura une grande présomption que nous sommes en présence d'une décomposition du calcium, ou, en d'autres termes, nous aurons établi qu'un spectre des raies est un spectre dû à différents ordres de groupement moléculaire. Si, d'un autre côté, nous trouvions que l'épaisseur et l'intensité de ces raies varient, il serait difficile d'expliquer le phénomène, à moins que nous n'admettions que le calcium, au lieu d'être un élément, est réellement composé de deux substances.

Je dois ajouter que le professeur Stokes, tout en pensant que nous avons ici une méthode très-commode pour déterminer la puissance de dissociation existant dans le Soleil, puisque nous trouvons le rapport de cette puissance par le nombre de pouces de surface de la bouteille, ne croit pas cependant que l'évidence en faveur de la dissociation

du calcium soit absolument complète; et il croit possible qu'avec un accroissement de température les lignes les plus réfrangibles deviennent plus brillantes aux dépens des moins réfrangibles; de sorte que, si la quantité décroît graduellement, nous pouvons obtenir les résultats que j'ai mentionnés. Je lui ai cependant fait remarquer que cette loi ne se manifeste pas dans d'autres cas; par exemple, pour l'hydrogène, un accroissement de température nous donne une plus grande intensité de la ligne rouge de l'hydrogène C, et, dans le cas du sodium à la température du Soleil, nous savons que l'absorption de la ligne jaune du sodium est plus intense que celle des autres.

Tant de questions intéressantes sont soulevées par ces expériences que j'espère être bientôt en état de continuer cette Communication. L'opinion des savants français serait très-précieuse à mes yeux pour m'aider à continuer ce travail. J'espère pouvoir bientôt vous envoyer quelques exemplaires photographiques de mon nouveau spectre normal.

NOTE SUR LE MÉMOIRE DE M. BICHAT RELATIF A L'INDUCTION;

Par M. V. NEYRENEUF.

Dans le Mémoire de M. Bichat sur l'induction, qui a paru dans le volume de novembre, on lit : « Dans le cours de mes recherches, j'ai été amené à répéter les expériences de Verdet sur l'induction Leyde-électrique; j'ai pu observer certains faits qui avaient échappé à l'illustre physicien. » M. Bichat recommande, en outre, l'emploi de la machine de Holtz, qui permet de faire, en un temps donné, plus d'expériences, et donne en même temps des courants induits d'une plus grande puissance. Quelques

recherches auxquelles j'ai dû me livrer, et dont les résultats sont consignés en partie dans le tome LXXIX des *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* me portent à faire les remarques suivantes.

M. Bichat place la spirale inductrice dans le circuit du courant fourni par la machine de Holtz, circuit interrompu par une couche d'air au travers de laquelle l'étincelle peut jaillir ; la longueur de l'étincelle inductrice varie, en général, dans les expériences de M. Bichat, de 5 à 30 millimètres. Or, avant le passage de l'étincelle, l'électricité, dans les fils de la spirale inductrice, doit avoir une tension sensible, tension qui diminue au moment de la décharge. Les effets étudiés, dans la dernière partie de son travail, par M. Bichat tiennent sans doute des phénomènes d'induction Leyde-électrique, observés d'une manière si complète et avec une si scrupuleuse exactitude par Verdet, mais aussi des phénomènes de *décharge latérale* dont il s'était préservé avec un soin si minutieux.

On peut se convaincre, par l'expérience suivante, de l'effet que produit la décharge latérale, ramenée à la décomposition sans étincelle de l'électricité neutre d'un conducteur. Plaçons la spirale inductrice en communication, par la poupée centrale seule, avec la portion négative d'un circuit analogue à celui dont s'est servi M. Bichat; mettons un tube de Geissler dans le circuit du fil induit; nous le trouverons très-brillamment éclairé, même quand la distance des disques est de 18 centimètres. L'éclat est maximum pour une certaine distance des disques, comme la déviation galvanométrique des expériences de M. Bichat. Il ne sera pas nécessaire du reste de fermer le circuit induit, et l'on obtiendra encore des apparences fort nettes en reliant l'un des bouts du tube à la poupée centrale du disque induit, l'autre bout communiquant avec le sol. Tous ces effets disparaissent quand on met la por-

tion du circuit qui contient la spirale inductrice en communication avec le sol.

La machine de Holtz peut servir à répéter les expériences d'induction statique, à la condition de mettre, en conservant la disposition adoptée par M. Bichat, la spirale inductrice dans la partie négative [*voir*, au sujet de cette disposition, mon Mémoire *Sur l'action de l'électricité sur les flammes* (*Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. II)] du circuit, et de relier au sol l'armure négative de la machine. Avec cette disposition, on ne fait passer dans le disque inducteur que le courant d'une décharge, et les effets, étudiés du moins avec les tubes de Geissler, se régularisent.

La décharge latérale, se rapportant à des mouvements d'électricité dans des circuits ayant la disposition des spirales de Matteucci, semble différente de celle qu'ont étudiée Priestley, Biot, Henry et Verdet lui-même. Ainsi Verdet ne constate jamais, par décharge latérale, trace de polarisation, caractère qui ne paraît pas se conserver dans les expériences dont nous parlons. Mais je n'ai pas la prétention de résoudre la question qu'a étudiée avec tant de soin M. Bichat ; j'ai cru utile, pour les expériences Leyde-électriques que j'ai étudiées, et peut-être aussi pour les autres qui me sont moins familières, de mettre en garde contre un emploi trop confiant de la machine de Holtz.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME VII (5e SÉRIE).

PLANCHES.

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME VII (5e SÉRIE).

PARIS. — IMPRIMERIE DE GAUTHIER-VILLARS,
Quai des Augustins, 55.